



**MATERIALES MOLECULARES Y POLÍMEROS BASADOS
EN FTALOCIANINAS PARA APLICACIONES EN CÉLULAS
SOLARES ORGÁNICAS**

TESIS DOCTORAL

JUAN JOSÉ CID MARTÍN

Madrid, 2008



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

**MATERIALES MOLECULARES Y POLÍMEROS BASADOS
EN FTALOCIANINAS PARA APLICACIONES EN CÉLULAS
SOLARES ORGÁNICAS**

MEMORIA

presentada por

JUAN JOSÉ CID MARTÍN

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Madrid, FEBRERO de 2008

Lectura de Tesis: 11 de Abril de 2008

*“Todo hombre puede ser, si
se lo propone, escultor de
su propio cerebro”*

Santiago Ramón y Cajal

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica de la Universidad Autónoma de Madrid bajo la dirección de los Profesores Tomás Torres Cebada y Purificación Vázquez Bueno, a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

Agradecimientos

Las medidas de GPC de los intentos de síntesis de polímeros vía Gilch y del polímero sintetizado por anclaje, han sido realizados en colaboración con la *Dra. Ineke Van Severen e Iris Dyussens* bajo la supervisión de los profesores *T. J. Cleij, L. Lutsen y D. Vanderzande* del *Research Group Organic and Polymeric Chemistry* del *Institute voor Material Onderzoek (IMO)* en *Hasselt Universitair Centrum* (Bélgica) durante dos estancias predoctorales.

Las medidas de GPC de los polímeros sintetizados por reacciones de *Wadsworth-Horner-Emmons* y *Knoevenagel*, así como el estudio de las propiedades térmicas (TGA y DSC) de todos los polímeros sintetizados han sido llevados a cabo en colaboración con la *Dra. E. M^a Maya* del Consejo superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

Los estudios electroquímicos y fotofísicos de los derivados poli y oligoméricos han sido realizados por el *Dr. Christian Ehli* del *Institute of Physical Chemistry, Friedrich-Alexander-Universität of Erlangen* (Alemania), bajo la dirección del *Prof. D. M. Guldi*.

La síntesis de las tríadas y péntadas constituidas por unidades de porfirina, ftalocianina y [C₆₀]fullereno se realizaron en colaboración con *R. F. Enes y A. M. G. Silva* bajo la dirección y supervisión de los *Prof. A. C. Tomé y J. A. S. Cavaleiro* de la *Universidade de Aveiro* (Portugal). El estudio fotofísico de todas ellas se está llevando a cabo en el *Institute of Physical Chemistry, Friedrich-Alexander-Universität of Erlangen* (Alemania), bajo la dirección del *Prof. D. M. Guldi*.

El estudio y medidas ftalocianinas portadoras de funcionalidades ácido carboxílico como fotosensibilizadoras en células fotovoltaicas híbridas (*Grätzel*) se ha llevado a cabo en colaboración con los *Prof. M. K. Nazeeruddin y M. Grätzel* de la *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne* (Suiza). La incorporación de las mismas ftalocianinas en el diseño de organogeles y su estudio reológico se está realizando por el *Dr. D. Díaz* en colaboración con el *Prof. M. Zenkel* de la Universidad de Wien (Austria). El diseño de materiales multifuncionales derivados de *clusters* magnéticos de Mn₁₂ funcionalizados con carboxiftalocianinas está siendo realizándose por el *Dr. F. Romero*, bajo la dirección de E. Coronado del *Instituto de Ciencia Molecular (ICMol)* de *Valencia, Universidad de Valencia* (España).

A todos ellos quiero expresarles mi más sincero agradecimiento.

Así mismo, agradezco al Departamento de Química Orgánica el haberme permitido utilizar todos los medios técnicos de que dispone para la realización de esta Tesis doctoral. Quiero dar las gracias también al Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI), particularmente a *Maite, Gema, Eva y Chubby* del Servicio de Espectrometría de Masas, y a “Ajo” de RMN en fase sólida, cuya valiosa ayuda, interés, dedicación y trabajo han contribuido de forma importante a la realización de esta tesis doctoral.

Quisiera expresar mi agradecimiento de nuevo a mis directores de tesis, los Profesores *Tomás Torres y Purificación Vázquez*, por su acogida y haberme dado la oportunidad de realizar

este trabajo. Gracias *Tomás* por confiar en mí -especialmente durante el último periodo- a pesar de las lenguas contaminadas y contaminantes. A ti *Puri*, gracias por enseñarme a “amar” la química orgánica en los comienzos universitarios, gracias por tus ánimos, tu complicidad, confianza y ayuda en la medida que ha sido posible; has sido una auténtica “madraza” durante todo este arduo pero apasionante camino.

De forma muy especial quiero agradecer a mi compañero de vitrina y amigo *Maurizio* todo lo que he aprendido de él y con él. *Mau* has sido un verdadero colega durante nuestras tesis en paralelo, gracias por tu confianza, comprensión, honestidad y complicidad. Juntos nos hemos hecho fuertes ante la desesperación y las innumerables dificultades, ante la ignorancia de muchos y la desaprensión de otros. Gracias por recordarme cada día de qué bando estaba la nobleza y la bondad, por escucharme y ayudarme a sobrellevar tanto los esfuerzos sobrehumanos como las frustraciones de la vida del laboratorio. Has sido un excelente “compinche”, un fantástico conversador en charlas de mil y una cosas y sobre todo, sobre todo, sobre todo por tu empatía y no haber sido nunca un χιποκριτεξ... ¡ay que ver cuánto tenemos en común a pesar de lo diferentes que somos!. Espero haberte ayudado con mis consejos y haberte animado con la “risoterapia” como dices tú, y con mi “mala baba”.

No puede faltar mi más sincero agradecimiento a mi amiga *Anaïs*. Tienes nombre de anuncio y una personalidad de película. Durante este último periodo has demostrado ser una verdadera amiga, gracias por tu confianza, complicidad e interés. Ojalá te haya servido mi ayuda química y algunos “abracadabras”; de lo que estoy seguro no olvidarás es de mis masajes a media tarde, mi lengua viperina durante el capuchino de después de las comidas, y mi manera “alternativa” (para mí la única) de sobrellevar el ambiente hostil. Hace falta en el grupo mucha más gente cómo tú, eres una especie en extinción de las que todavía se alegra del bien ajeno y ayuda desinteresadamente a los demás. Te mereces lo mejor y estoy seguro plenamente en que es la gente como tú la que realmente lo alcanza. Fuerza, pulso y cuenta conmigo para lo que necesites.

Agradezco de igual manera a mi “doctorando” *Miguel* su compañía, su humor y colaboración durante este último año y medio. Has sabido soportar estoicamente mi desorden, el estrés y la locura que ha supuesto este último año. Espero haberte enseñado parte de lo que sé: mis “trucos químicos”, mis “criterios de pureza”, a desconfiar de lo fácil y a perseverar. Suerte en tu doctorado y confía sólo en tus propias habilidades e instinto, y cuidadito que hay mucho lobo de presa suelto. También agradezco a los que fueron mis “becarios de colaboración” *J. Luis*, *Paloma* y *J. María* la oportunidad de haber participado en su formación primeriza con la que todos aprendimos muchísimo.

No puedo olvidar mencionar a mi mentor *Andreas* sus enefianzas, trucos y consejos durante los primeros tiempos. Relegaste en mí el título de “oscurantista” por el simple hecho de haber aprendido a poner reacciones y eso, me enorgullece. Gracias “tigre de Corfú”.

Deseo también recordar a todos mis compañeros “pre” y “postdoc”, tanto del género “guiri” como del género “hispanicus”: a los “fijos”: *Ángel* (gracias por tu botella de MeOH, sé paciente en lo tuyo), *Esmeralda* (gracias por tus charlas nocturnas y tu risa), *Uwe* (“rotavaporman” eres un alemán diferente, “dendrimeros solubles en agua...¿para hacer qué?”)

Yannick (has sido el buen compañero por antonomasia), *Evita*, *Bea*, *Rodrigo*, *Gianni*, *Andrés*, *David G.*, *Ismael*, *Carolina* y *Antonio*, y por supuesto a los “breves”, gran parte de ellos amigos: *Mafaldinha* (¡mira!...you will never sleep with downstairs the dogs, anymore; we miss you so “gallega del sur”!), *Diana P.* (“nosas brincadeiras” hicieron tu estancia muy corta, ¡vuelve!), *Vanya* (Ahaaaa! your stories in Madrid may form up an Almodovar’s film), *Anke* (I have never met someone as polite, kind and good-tempered as you), *Mine* (We have an appointment in Turkey, see you soon; “lahmacum not lahmecum”), *David D* (gracias por tus consejos, por tu iniciativa y por ser tan emprendedor y autosuficiente), *Joao*, *Dan*, *Fabio*, *A. Raquel* y *Olga*... sólo puedo deciros obrigado, tanke, merci, grazie, spasiva....!!

Gracias a *Mariví* por haberme enseñado en su propia persona como no quiero “ser de mayor”.

Estos agradecimientos no tendrían sentido si no nombrase a mis “compis” colegas y amigos “de enfrente”. Habéis sido mi verdadero apoyo y mis verdaderos compañeros en el día a día, siempre habéis estado cuando hacía falta un producto, un sonicador, una balanza, un ordenador o un escáner funcional, un acelerador de partículas α , un unicornio... un café o lo que es más importante, cuando hacía falta una amigo. Gracias por escucharme y “flipar” con mis vivencias. *José* has sido para mí como un hermano gemelo, de hecho nos han tomado como tal mil veces... ¿cómo podría expresar mi agradecimiento por tu sentido del humor, complicidad, ayuda y compañía? todo nos ha valido para carcajearnos y provocar sonrisas en los demás, sólo puedo decirte que espero mantener tu amistad un múltiplo de 17 años, durante los que nos comamos muchos bollos de emergencia y nos “entruñemos” a base de Calvados y Lawson de Casa Gumersindo, aunque esté a tres peladillas y media por detrás del coche de Enrique; confío en que volvamos a cambiarle a *Curra* la botella de butano cuantas veces haga falta, aunque los caramelitos no le quepan en la boca. Espero que nos pasen una circular cuando vayan a abrir la mazmorra 101 y que el perro pachón nos sirva muchos tercios en Casa Pepe degustando sal con un poco de alita u oreja gelatinosa. No dejes que Doña croqueta te robe las pinzas y sobre todo, no le robes las nueces a “Cedia”... te lo pido en el nombre de Yahvé, Josué y Jonás: ¡sal de este cuerpo... nube negra!... lo dicho, ya nos vamos llamando...¡un abrazo Ximo!. *Hitos*, después de toda la carrera y el doctorado juntos solo puedo decirte que esto casi acabó, espero conservar tu amistad para cuando te concedan el nóbel. *Curra* has sido nuestra fuente de inspiración... y en química también, han sido muy útiles tus consejos, tu dedicación y sobre todo tu amistad, gracias por escucharme y sentarte conmigo, calmarme y darme otro punto de vista. Químicamente, gracias por proponerme el clorito sódico y el ácido sulfámico como oxidantes, te estaré infinitamente agradecido. A los que estuvieron anteriormente y con los que tanto compartí un muy cariñoso recuerdo: *Elisa*, a este banco de tres patas le falta una pata sin ti, pija “malpeinada” te queremos, *Marietix*, tenemos pendientes unas “Judas”, ¡qué recuerdos!...¿eh?, *Jorge* no olvidamos tu ironía, imaginación y habernos iniciado en el “YouTube”, *Margot*, *Enrique*, *Vicky* (¡Arriba Yuncos!), *Gunther*, *Ruth*, *Vera*, *Álex*, *Mairely*, *Roberto*, *Delphine*, *Pascal*...

Agradezco también a la gente “guay” del resto del departamento “que haberla hayla” aunque no abunde: *Virtu*, *Rebeca*, *Vilas*, *Alfonso* hemos pasado buenos momentos de risas y cañas.

De igual manera, quiero agradecer a mis compañeros de la LUC (IMO) en Bélgica por su acogida y ayuda durante mis dos estancias allí, duras estancias por cierto. Muy especialmente a *Lien, Zarina, Fateme, Wibren, Jérôme y Michael*, sólo puedo deciros “dank u!”. Un apartado especial merece mi amiga belga *Ineke*. *Ine*, fuiste una colaboradora excepcional con soluciones para todo, “me enseñaste a polimerizar como nadie antes lo había hecho...” ¡je, je!, te implicaste en mis problemas y siempre tuviste una palabra de aliento, incluso durante la estresante escritura de tu tesis cuando eras tú quién la necesitaba; espero que seas todo lo feliz que te mereces al lado de “Mister Belgium”.

Finalmente, quiero recordar a aquellos profesores de carrera y doctorado a los que debo parte de lo que soy, químicos orgánicos *et al.*, en especial a *A. M^a. Martín Castro, M. Morán, P. Prados, J. L. García Ruano, J. L. García de la Vega, M.^a T. Sevilla y M. Hernández*.

En el terreno personal y familiar –pilar en el que se sustentan todos los demás- quiero agradecer a mis padres, demás familia cercana (hermano, cuñada...) y amigos su constante atención y cuidado. Por ayudarme a ser lo que soy y cómo soy, por su conexión, empatía y amor incondicional viviendo en primera persona mis problemas y contribuyendo a formar parte de la solución. A mis abuelos les agradezco haber inculcado en mis padres esos mismos valores, por hacerme reír todavía y haber formado parte activa de mi vida y mi educación desde siempre.

Finalmente, quiero dedicar esta memoria a dos incipientes personitas: mis sobrinos *Antonio y P. Manuel*. A ellos les agradezco todo el calor y el amor que inconscientemente me aportan, su ilusión y curiosidad, sus ganas de aprender y de disfrutar ya que con ello hacen que cualquier problema, por importante que éste sea, pase a un segundo plano y valore las cosas por las que merece preocuparse realmente en esta vida.

A TODOS ¡¡¡GRACIAS!!!

A mis sobrinos

Antonio y P. Manuel

Abreviaturas y Acrónimos

A	Aceptor
BC	Banda de Conducción
BCDM	2,5-Bis(clorometil)-4-metoxi-1-[(3,7-dimetil)octiloxi]benceno
BV	Banda de Valencia
BET	Retro-transferencia Electrónica
CDT	<i>Cambridge Display Technology</i>
CR	Recombinación de Carga
CS	Separación de Carga
C_p	Capacidad Calorífica a Presión Constante
CT	Transferencia Electrónica
CV	Voltametría Cíclica
D	Dador
<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -Diclorobenceno
DCC	Diciclohexilcarbodiimida
DBU	Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ano
DiPEA	<i>N,N,N</i> -Diisopropiletilamina
DMAC	<i>N,N</i> -Dimetilacetamida
DMAE	<i>N,N</i> -Dimetilaminoetanol
DMAP	<i>N,N</i> -Dimetilaminopiridina
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DVB	Divinilbenceno
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
DSSC	<i>Dye-Sensitized Solar Cell</i>
EL	Electroluminiscencia
EM	Espectrometría de Masas
EQE	Eficiencia Cuántica Externa
ET	Transferencia Electrónica
FAB	Bombardeo por Átomos Acelerados
GPC	Cromatografía por Permeación en Geles

HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
IBX	1-Hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1 <i>H</i>)-ona-1-oxido
IE	Impacto Electrónico
ICT	Transferencia de Carga Intramolecular
IPCE	Incident-Photon Counting Efficiency
IR-TF	Infrarrojo-Transformada de Fourier
ISC	Cruce Intersistemas
ITO	Óxido de Estaño e Indio
L	Conector o Separador
<i>L</i>	Grupo Saliente
LB	Langmuir-Blodgett
LED	Light Emitting Diode
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía
MALDI	Ionización por Desorción Láser Asistida por Matriz
MDMO-CPM-PPV	Poli[(5-metoxi-2-((5'-carboxi)pentiloxi)-1,4-fenilenvinileno)- <i>alt</i> -(5-metoxi-2-(3',6'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenovinileno)]
MDMO-PPV	Poli(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloctiloxi)-1,4-fenilenvinileno)
MEH-PPV	Poli(2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno)
M_n	Peso Molecular Promedio en Número
MPc	Metalofalocianina
MTH	Medio Transportador de huecos
M_w	Peso Molecular Promedio en Masa
<i>m</i> -NOBA	Alcohol <i>m</i> -Nitrobencílico
NLO	Óptica No Lineal
OL	Limitación Óptica
OLED	Dispositivo Electroluminiscente Orgánico
OFET	Transistor de Efecto Campo Orgánico
P	Porfirina
<i>P</i>	Grupo Polarizador
PCBM	Éster Metílico del Ácido [6,6]-Fenil-C ₆₀ Butírico
PCC	Clorocromato de Piridinio
Pc	Ftalocianina

PCPDTBT	Poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4 <i>H</i> -ciclopenta[2,1-b;3,4-b']-ditiófono)- <i>alt</i> -(4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)]
PDC	Dicromato de Piridinio
PDI	Índice de Polidispersidad
PDT	Terapia Fotodinámica del Cáncer
P.f.	Punto de Fusión
P ₃ HT	Poli(3-hexil)tiofeno
PL	Fotoluminiscencia
PPV	Poli-(<i>p</i> -fenilenvinileno)
oPPV	Oligo(<i>p</i> -fenilenvinileno)
PS	Poliestireno
PV	Dispositivos Fotovoltaicos
<i>p</i> -QM	<i>p</i> -Quinodimetano
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
SCE	Electrodo Saturado de Calomelanos
SEC	Cromatografía por Exclusión de Tamaños
SHG	Generación del Segundo Armónico
TBAF	Fluoruro de Tetrautilamonio
TCNQ	Tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano
TEM	Microscopía de Transferencia Electrónica
T_g	Temperatura de Transición Vítrea
THF	Tetrahidrofurano
THG	Generación del Tercer Armónico
TLC	Cromatografía en Capa Fina
T_m	Temperatura de Fusión
TGA	Análisis Termogravimétrico
TMS	Tetrametilsilano
TPP	Tetrafenilporfirina
TOF	Tiempo de Vuelo
TTF	Tetratiafulvaleno
UV-Vis	Ultravioleta Visible
ZnPc	Ftalocianinato de cinc

Índice

Introducción	3
Materiales Moleculares	3
Aplicaciones Tecnológicas de los Materiales Moleculares	
Ftalocianinas como Materiales Moleculares	10
Estructura de las Ftalocianinas	10
Métodos de Síntesis de Ftalocianinas.	14
Organización Supramolecular de las Ftalocianinas	22
Propiedades y Aplicaciones de las Ftalocianinas	25
Antecedentes en Nuestro Grupo	35
Objetivos	41
Capítulo 1. Síntesis de Polímeros Derivados de Poli(<i>p</i>-fenilenvinileno) Funcionalizados con Unidades de Ftalocianina	
1.1. Introducción	49
Polímeros Conjugados	49
Propiedades Electrónicas de los Polímeros Conjugados	50
Propiedades Ópticas de los Polímeros Conjugados	50
Polímeros Conjugados de Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno) (PPV)	52
Síntesis de Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)s	53
Polímeros Funcionalizados	59

Polímeros de Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno) Funcionalizados	60
Síntesis de Polímeros de Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno) Funcionalizados	61
Tamaño de los Polímeros. Peso Molecular y Forma	62
Caracterización de Polímeros.	64
Caracterización Basada en el Tamaño: Cromatografía de Permeabilidad en Geles (GPC)	64
Caracterización Basada en el Análisis Térmico	66
Propiedades Térmicas	66
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA)	67
Aplicaciones de los Polímeros de Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)	69
Aplicaciones de Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)s a las Células Solares	71
1.2. Aproximación a la síntesis de (co)polímeros de PPV por reacción de Gilch a partir de ftalocianinas convenientemente sustituidas	75
1.2.1. Síntesis de Precursores	75
1.2.1.1. Síntesis de Ftalocianinas	75
1.2.1.1.1 Síntesis de Ftalonitrilos	75
1.2.1.1.2. Síntesis de Ftalocianinas Sustituidas Asimétricamente por Dos Grupos Diclorometilfenilo	77
1.2.2. Intentos de Síntesis de Homopolímeros y Copolímeros	92
1.3. Síntesis de copolímeros de poli(<i>p</i>-fenilenvinileno) por reacciones de Horner-Wadsworth-Emmons y Knoevenagel a partir de ftalocianinas convenientemente sustituidas.	103
1.3.1. Síntesis de Precursores	103
1.3.1.1. Síntesis del Comonómeros	103
1.3.1.2 Síntesis del Derivado de Diformilfenilftalocianina	104
1.3.2. Síntesis de Copolímeros	106
1.3.2.1. Síntesis de Copolímeros por Reacción de Wadsworth-Horner-Emmons	107
1.3.2.1. Síntesis de Copolímeros por Reacción de Knoevenagel	119

1.4. Síntesis de Copolímeros de Poli(<i>p</i>-fenilenvinileno) y Posterior Funcionalización con Ftalocianinas	124
1.4.1. Características del Copolímero Precursor	124
1.4.2. Funcionalización del Copolímero	124
1.5. Estudio de las Propiedades Electroquímicas de PPVs Funcionalizados con Ftalocianinas	134
1.5.1. Introducción	134
1.5.2. Estudio Electroquímico de los Oligómeros Sintetizados por Reacciones de Wadsworth-Horner-Emmons y Knoevenagel	138
1.6. Estudio de las Propiedades Fotofísicas de PPVs Funcionalizados con Ftalocianinas	141
1.6.1. Introducción	141
Fotosíntesis	141
Transferencia Electrónica Fotoinducida en Sistemas Artificiales	142
Requerimientos de la Transferencia Electrónica Fotoinducida	144
Estudio del Proceso Fotofísico	144
Aspectos Técnicos Básicos de la Caracterización Fotofísica	148
1.6.2 Estudio Fotofísico de los Oligómeros y Polímeros Sintetizados	151
1.6.2.1. Experimentos de Absorción en el Estado Fundamental	151
1.6.2.2. Experimentos de Emisión del Estado Excitado Singlete/Triplete	152
1.6.2.3. Experimentos Espectroelectroquímicos	156
1.6.2.4. Experimentos de Absorción de Especies Transitorias	157
1.7. Resumen y Conclusiones	161
1.8. Parte Experimental	165
1.8.1. Síntesis de Diclorometilfenilftalocianinas Precursoras	167
1.8.1.1. Síntesis de Ftalonitrilos Precursores	167
1.8.1.1.1. Síntesis del Ftalonitrilo 5	167

1.8.1.1.2. Síntesis de Ftalonitrilo 6	171
1.8.1.1.3. Síntesis de Ftalonitrilo 8	171
1.8.1.1.4. Síntesis del Ftalonitrilo 12	173
1.8.1.2. Síntesis de Ftalocianinas Precursoras y Diclorometilfenilftalocianinas	176
1.8.1.2.1. Síntesis de Diclorometilfenilftalocianina 14	176
1.8.1.2.2. Síntesis de Diclorometilfenilftalocianina 16	178
1.8.1.2.3. Síntesis de Diclorometilfenilftalocianina 18	180
1.8.1.2.4. Síntesis de Diclorometilfenilftalocianina 20	182
1.8.1.3. Procedimiento de Homopolimerización Vía Reacción de Gilch	184
1.8.1.4. Procedimiento de Copolimerización Vía Reacción de Gilch	185
1.8.2. Copolimerización Vía Reacción de Wadsworth-Horner-Emmons y Reacción de Knoevenagel	186
1.8.2.1. Síntesis de Precursores	186
1.8.2.1.1. Síntesis de Comonómeros	186
1.8.2.1.1.1. Síntesis del Precursor 23	186
1.8.2.1.1.2. Síntesis del Precursor 26	188
1.8.2.1.2. Síntesis de Ftalocianinas Funcionalizadas	190
1.8.2.1.2.1. Síntesis de Diformilfenilftalocianina 27	190
1.8.2.2. Síntesis de Copolímeros 28a , 28b y 28c Vía Reacción de Wadsworth-Horner-Emmons	192
1.8.2.3. Síntesis del Copolímero 29 Vía Reacción de Knoevenagel	194
1.8.3. Copolimerización y Posterior Funcionalización con Ftalocianinas	195
1.8.3.1. Síntesis del Copolímero Funcionalizado con Ftalocianinas 31	195

Capítulo 2. Síntesis de Sistemas Multicomponente Dador-Aceptor Basados en Ftalocianinas

2.1. Introducción	199
Diadas Ftalocianina-[60]Fullereno	199

Mecanismos de la transferencia electrónica: papel del espaciador	204
Transferencia electrónica en cascada. Sistemas multicomponente.	207
2.2. Síntesis de una Tríada Ftalocianina-oligo(<i>p</i>-fenilenvinileno)-[60]Fullereno	210
2.2.1. Síntesis de Ftalocianinas Asimétricas Convenientemente Sustituidas	210
2.2.1.1. Síntesis del Ftalonitrilos	210
2.2.1.2. Síntesis de Ftalocianinas	211
2.2.2. Síntesis de la Tríada Pc-oPPV-[60]Fullereno	215
2.2.3 Síntesis de los Modelos de Referencia	222
2.3. Síntesis de Tríadas Ftalocianina-Porfirina-[60]Fullereno y Péntadas Ftalocianina-(Porfirina-[60]Fullereno)₂	229
2.3.1. Síntesis de las Tríadas Pc-P-[60]Fullereno	229
2.3.1.1. Síntesis de la Formilftalocinina Precursora	229
2.3.1.2. Síntesis de Tríadas	230
2.3.2. Síntesis de las Péntadas Pc-(P-[60]Fullereno) ₂	233
2.4. Estudios Fotofísicos Preliminares de Tríadas y Péntadas	235
2.5. Resumen y Conclusiones	326
2.6. Parte Experimental	241
2.6.1. Síntesis de una Tríada Pc-oPPV-[60]fullereno	243
2.6.1.1 Síntesis de Ftalocianinas Precursoras	243
2.6.1.1.1. Síntesis del Ftalonitrilo 36	243
2.6.1.1.2. Síntesis de Ftalocianinas Asimétricas 37-40	247
2.6.1.2. Síntesis de <i>N</i> -octilglicina (41)	252

2.6.1.3. Síntesis de una Tríada Pc-(oPPV)-[60]Fullereno 42	253
2.6.2. Síntesis de los Compuestos de Referencia	254
2.6.2.1 Síntesis del Compuesto de Referencia Pc-(oPPV)-Pc 43	254
2.6.2.2. Síntesis del Compuesto de Referencia Pc-[60]Fullereno	255
2.6.2.2.1. Síntesis de Ftalocianinas Precursoras	255
2.6.2.2.1.1. Síntesis del Ftalonitrilo 44	255
2.6.2.2.1.2. Síntesis de Ftalocianinas Asimétricas	256
2.6.2.2.2. Síntesis de la Díada de Referencia Pc-[60]Fullereno 47	258
2.6.3. Síntesis de Sistemas Triples Ftalocianina-Porfirina-[60]Fullereno y Quíntuples Ftalocianina-(Porfirina-[60]Fullereno) ₂	259
2.6.3.1 Síntesis de las Tríadas Pc-P-[60]Fullereno	259
2.6.3.1.1 Síntesis de la Formilftalocianina 48	259
2.6.3.1.2. Síntesis de la Tríada 49	260
2.6.3.1.3. Síntesis de la Tríada 50	261
2.6.3.1.4. Síntesis de la Tríada 51	262
2.6.3.2. Síntesis de las Péntadas Pc-(P-[60]Fullereno) ₂	263
2.6.3.2.1 Síntesis de la Péntada 53	263
2.6.3.3.2 Síntesis de la Péntada 54	264
2.6.3.4.3 Síntesis de la Péntada 55	266

Cápitulo 3. Síntesis de Ftalocianinas Sustituidas por Grupos Ácido Carboxílico

3.1. Introducción	269
Derivados de Ácido Carboxílico	269
Células Solares Sensibilizadas por un Colorante (Células Híbridas o Grätzel)	270
3.2. Síntesis de Ftalocianinas Asimétricas Portadoras de Grupos Ácido Carboxílico	283

3.2.1. Síntesis de Ftalocianinas Asimétricas	283
3.2.1.1. Síntesis de Ftalonitrilos Precursores	283
3.2.1.2. Síntesis de Ftalocianinas Precursoras y Carboxiftalocianinas	284
3.3 Parte Experimental	309
3.3.1 Síntesis de Ftalonitrilos Precursores	309
3.3.1.1. Síntesis del Ftalonitrilo 58	309
3.3.2. Síntesis de la Ftalocianina Sustituida por un Grupo Carboxilo	311
3.3.2.1 Síntesis de Carboxiftalocianina 56	311
3.3.3. Síntesis de la Ftalocianina Sustituida por un Grupo Carboxialquiloilo	312
3.3.3.1. Síntesis de Ftalocianinas Precursoras	312
3.3.3.2. Síntesis de Carboxiftalocianina 62	314
3.3.4. Síntesis de la Ftalocianina Sustituida por un Grupo Carboxifenilo	315
3.3.4.1 Síntesis de Ftalocianinas Precursoras	315
3.3.4.2. Síntesis de Carboxiftalocianina 65	317
3.3.5. Síntesis de la Ftalocianina Sustituida por un Grupo Carboxifeniloilo	318
3.3.4.1 Síntesis de Carboxitalocianina 66	318

Introducción

Materiales Moleculares

Ftalocianinas como Materiales Moleculares

Antecedentes en Nuestro Grupo

Objetivos

Materiales Moleculares

El desarrollo científico-tecnológico actual demanda constantemente nuevos materiales de fácil procesado que presenten propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas u optoelectrónicas no convencionales que a su vez permitan su modulabilidad. Todo este desarrollo ha sido el origen de la Ciencia de Materiales, ciencia interdisciplinar entre la Química, la Física y la Ingeniería.

Dentro de estos materiales, aquéllos denominados *Materiales Moleculares*¹ *Orgánicos* han protagonizado una auténtica revolución ya que están constituidos por moléculas discretas de origen orgánico o metaloorgánico que, tras su posterior organización en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal-líquido, película fina...) forman sistemas supramoleculares con propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas no convencionales². Estas propiedades provienen de las características físico-químicas de las unidades moleculares individuales en sí, pero su manifestación se hace posible por la disposición relativa que éstas adoptan en dicha fase.

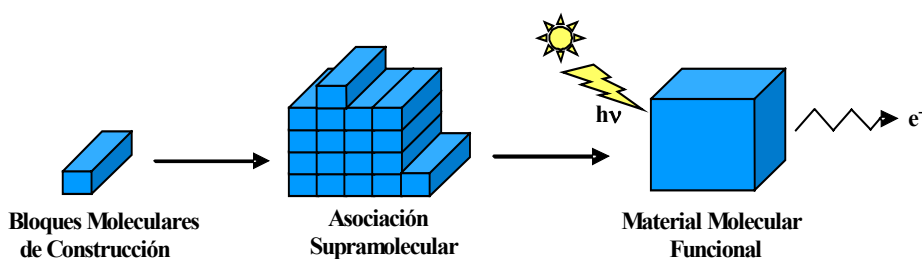


Figura 1. Materiales Moleculares Funcionales.

¹ a) T. J. Marks, *Science* **1985**, 227, 881. b) J. Simon, J.-J. André, A. Skoulios, *New. J. Chem.* **1986**, 10, 295. c) J. Simon, F. Tournilhac, J.-J. André, *New. J. Chem.* **1987**, 11, 383. d) J. Simon, P. Bassoul, S. Norvez, *New. J. Chem.* **1989**, 13, 13. e) T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 857. f) J. R. Sheats, P.F. Barbara, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 191. g) Y. Shirota, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1. h) *Los Materiales Moleculares en España en el Umbral del Siglo XXI*, (Eds. P. Vázquez, T. Torres, N. Martín), UAM Ediciones, Colección de Estudios, Madrid, 2001.

² a) J. S. Miller, *Adv. Mat.* **1990**, 2, 98. b) V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 3348.

La ventaja de estos materiales frente a los materiales inorgánicos tradicionales es la posible modulación de sus propiedades por introducción de variaciones mediante síntesis orgánica sobre una estructura base conocida. De igual modo, la posibilidad de ser organizados en diferentes tipos de fases condensadas facilita el procesado a la hora de su incorporación a un dispositivo.

Por el contrario, presentan también ciertas desventajas a la hora de su aplicabilidad industrial,^{2a} como son la falta de estabilidad química, térmica, fotoquímica o electromagnética o la baja reproducibilidad en sus propiedades tras un número de ciclos de actuación determinado. Así mismo, no siempre es posible organizar de manera satisfactoria estos materiales en fases condensadas y en ocasiones es difícil correlacionar las propiedades físicas macroscópicas con los detalles microscópicos de la estructura molecular.



Figure 3. Diferentes tipos de organización supramolecular

Una de las fases condensadas más usuales es en forma de cristales,³ sin embargo han sido los cristales líquidos⁴ los que mayor desarrollo han experimentado al

³ a) J. C. Mac Donald, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2383. b) *The Crystal as a Supramolecular Entry. Perspectives in Supramolecular Chemistry Vol. 2* (Ed.: G. R. Desiraju), J. Wiley & Sons, Chichester, 1995. c) V. A. Russell, M. D. Ward, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 1654. d) G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1997**, 1475. e) D. Braga, F. Grepioni, G. R. Desiraju, *Chem Rev.* **1998**, 98, 1375. f) R. G. Desiraju, *Acc. Chem Res.* **2002**, 35, 565. g) B. C. Gibb, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 1686.

⁴ a) *Handbook of Liquid Crystals* (Eds.: H. Kelker, R. Hatz), VCH Chemie, Weinheim, 1980. b) P. J. Collings, *Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter*, Princeton University Press, Princeton, 1990. c) D. Demus, *Liq. Cryst.* **1989**, 5, 75. d) P. Espinet, M. A. Esteruelas, L. A. Oro, J. L. Serrano, E. Sola, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 215. e) *Metallomesogens. Synthesis, Properties and Applications* (Ed.: J. L. Serrano), VCH Weinheim, 1996. f) M. J. Cook, *Chem. Record* **2002**, 2, 225.

combinar la anisotropía de un cristal y la fluidez de un líquido anisótropo. Otro tipo de fase condensada son las películas finas,⁵ cuya obtención puede llevarse a cabo por varios métodos como la *sublimación a vacío*, el *recubrimiento por giro* (*spin coating*) o en forma de *películas de Langmuir-Blodgett* (LB).⁶ Esta última posibilidad requiere de moléculas anfifílicas y permite controlar el espesor y homogeneidad de la película. Dentro de este último tipo, si las moléculas están convenientemente funcionalizadas, pueden ser incorporadas cubriendo soportes porosos⁷ o superficies planas metálicas en forma de *monocapas autoasociadas* (*self-assembled monolayers*, SAMs).^{6c,8}

⁵ a) R. H. Tredgold, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 1095. b) *Thin Films* (Ed: A. Ulman), Academic Press, Boston, 1999.

⁶ a) M. J. Cook, G. Cooke, A. Jafari-Fini, *Chem. Comm.* **1996**, 1925. b) J.-P. Bourgoïn, F. Doublet, S. Palacin, M. Vandevyver, *Langmuir* **1996**, 12, 6473. c) *LB films. An Introduction* (Ed.: M.C. Petty), Cambridge University Press, 1996. d) M. J. Cook, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 2145. e) H. Motschmann, H. Mohwald in *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry* (Ed.: K. Holmberg), J. Wiley & Sons, Chichester, 2002, vol. 2, pp. 79-98. f) M. J. Cook, I. Chambrier en *The Porphyrin Handbook* (Ed. K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), R. Academic Press, San Diego 2003, vol. 17, pp. 37.

⁷ a) G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612. b) E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.* **1993**, 5, 334. c) A. Stein, B.J. Melde, R.C. Schroden, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1403.

⁸ a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533. b) *Self-Assembled Monolayers of Thiols* (Ed.: A. Ulman), Academic Press, San Diego, 1998.

Propiedades y Aplicaciones Tecnológicas de los Materiales Moleculares

Las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que presentan los Materiales Moleculares han propiciado su aplicación en diferentes campos tecnológicos:

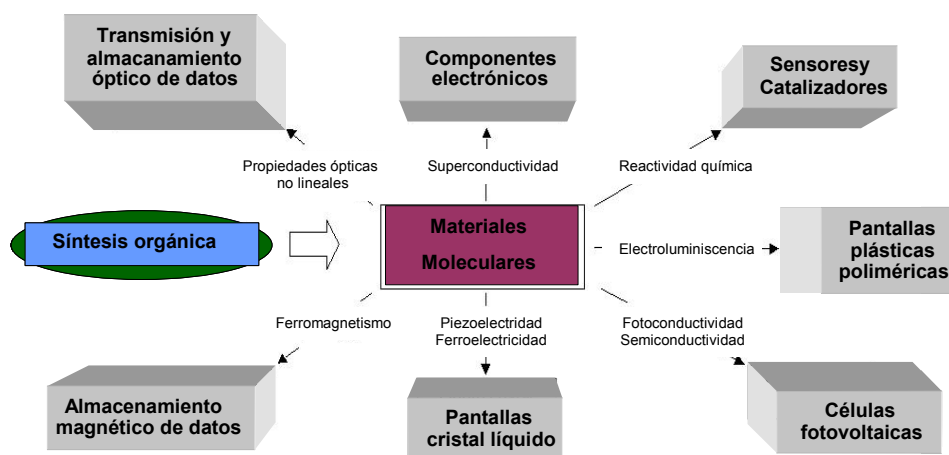


Figure 4. Algunas de las aplicaciones tecnológicas actuales más importantes de los materiales moleculares.

Sistemas moleculares como los polímeros conjugados⁹ o las sales de transferencia de carga¹⁰ que son capaces de deslocalizar y transportar electrones, presentan propiedades conductoras, semiconductoras o incluso superconductoras^{10e,11} con aplicabilidad en componentes electrónicos. Si los sistemas semiconductores poseen además propiedades ópticas y redox pueden ser empleados como sensores químicos selectivos y participar en reacciones como catalizadores.

⁹ a) *Handbook of Conducting Polymers*. 2nd Edition (Eds.: T. Skotheim, R.L. Elsenbaumer and J.R. Reynolds), Marcel Dekker, New York, 1998. b) *Conducting Polymers. Fundamentals and Applications: A Practical Approach* (Ed.: P. Chandrasekhar), Kluwer Academic Publishers, Hingham, 1999.

¹⁰ a) J. B. Torrance, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79. b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227. c) J. M. Williams, *Science* **1991**, *252*, 1501. d) *Organic Conductors: Fundamentals and Applications* (Ed.: J.P. Fargher), Marcel Dekker, New York, 1994. e) *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices* (Ed.: H.S. Nalwa), Academic Press, San Diego, 2001, vol. 3.

¹¹ a) K. Bechgaard, K. Carneiro, M. Olsen, F. B. Rasmussen, C. S. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *46*, 852. b) *Organic Superconductor* (Eds.: T. Ishiguro and K. Yamagi), Springer-Verlag, Heidelberg, 1990.

Los cristales líquidos ferromagnéticos^{4e,12} son la base de una tecnología en expansión que está reemplazando las pantallas clásicas de alta resolución de rayos catódicos por dispositivos más baratos, pequeños y ligeros. Si los materiales magnéticos se basan en moléculas radicales estables (nitróxidos), clusters de complejos metálicos de alto espín o la combinación de ambos, presentan aplicaciones en el campo de los imanes moleculares y en el almacenamiento de datos.¹³

Los sistemas π -conjugados con alta deslocalización electrónica como las porfirinas y ftalocianinas o los polímeros conjugados (PPV, PT) con capacidad de absorción y emisión de luz en la parte visible del espectro electromagnético, se están aplicando y estudiando en la conversión de luz en energía eléctrica (células solares)¹⁴ y viceversa de energía eléctrica en luz visible (OLEDs).¹⁵

Por otra parte, el avance científico-tecnológico se está dirigiendo hacia la sustitución del electrón (electrónica) por el fotón (fotónica) en las tecnologías de la comunicación. Esta evolución es debida a la mayor velocidad y eficiencia con la que los fotones transmiten la información sin la degradación con la que lo hacen los electrones. Dentro de este área, los materiales orgánicos con propiedades ópticas no lineales (NLO)¹⁶ pueden desempeñar un papel fundamental en la manipulación y procesamiento de señales ópticas como interruptores o moduladores de la señal ya que ofrecen serias ventajas sobre los materiales inorgánicos. Se han fabricado materiales

¹² a) M. J. Baena, J. Barberá, P. Espinet, A. Ezcurra, M. B. Ros, J. L. Serrano, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1899. b) T. S. Lagerwall in *Handbook of Liquid Crystals* (Ed.: D. Demus), Wiley-VCH, Weinheim, 1998, vol. 2B, pp. 516-664. c) J. L. Serrano, T. Sierra, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 759. d) R. P. Lemieux, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 845.

¹³ a) E. Coronado, J. R. Galán-Mascarós, C. J. Gómez-García, V. Laukhin, *Nature* **2000**, *408*, 447. b) M. Minguet, D. Luneau, E. Lhotel, V. Villar, C. Paulsen, D. B. Amabilino, J. Veciana, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 586. c) D. Maspoch, N. Domingo, A. Ruiz-Molina, K. Wurst, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana, *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 1213.

¹⁴ a) J. C. Brabec, T. Fromherz, F. Padinger, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15. b) A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1931. c) *Organic Photovoltaics: Concepts and Realizations* (Eds.: C. Brabec, V. Dyakonov, J. Parisi, N. S. Sariciftci), Springer, Berlin, 2003. d) C. Winder, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1077. e) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1924. f) N. S. Sariciftci, *Materials Today* **2004**, *7*, 36. g) W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617. h) S. Guenes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.

¹⁵ a) J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539. b) N. C. Greenham, S.C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1993**, *365*, 628. c) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 402. d) D. Höhnholz, S. Steinbrecher, M. Hannack, *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 231. e) M. Uehara (Seiko Epson Corporation), Pat. Appl., WO2006/075724 A1, 20 de Julio, 2006.

¹⁶ a) I. Ledoux, J. Zyss, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 77. b) *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Ed.: H.S. Nalwa, S. Miyata), CRC Press, Boca Ratón, FL, 1997. c) T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 2175. d) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3723.

de este tipo y forman parte de fotodiodos, transistores de efecto campo, triodos tipo *polymer grid*, células electroquímicas emisoras de luz, *optocouplers* y láseres.

Durante la última década, especial resurgimiento y desarrollo ha tomado el campo de la nanociencia, ciencia que estudia los materiales moleculares y supramoleculares en la escala del nanómetro y los procesos físicos (nanofísica) y químicos (nanoquímica) en los que participan, con los que posteriormente, la nanotecnología¹⁷, diseña dispositivos nanoscópicos con aplicación en electrónica molecular¹⁸ o biomedicina.

Los sistemas moleculares en los que se basan estos dispositivos miniaturizados consisten en moléculas discretas u organizadas^{18c,d} constituidas por unidades moleculares conectadas por fuerzas covalentes y no covalentes (enlace de hidrógeno, electrostáticas...) capaces de responder de una manera mecánica (output) frente a un estímulo aplicado (input) (radiación electromagnética, un campo eléctrico o magnético o un proceso redox...) de manera reversible entre dos estados.¹⁹

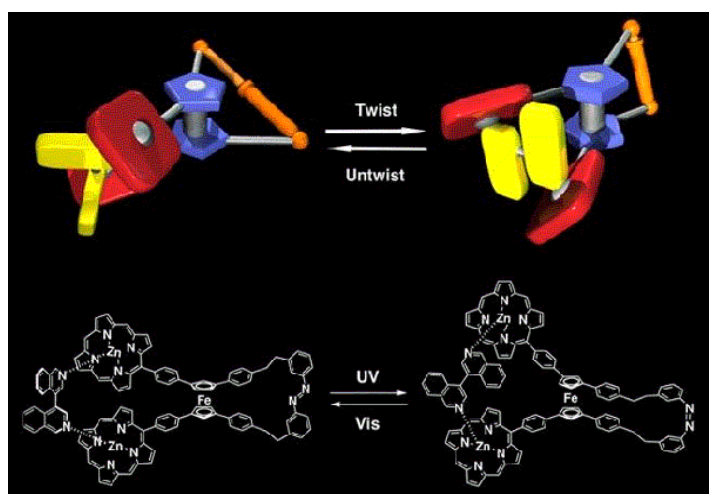


Figura 5. Representación esquemática y estructura de una máquina molecular fotoactiva.

¹⁷ Science: www.science.org, Monográfico sobre Nanotecnología del 29 de Marzo de 2002.

¹⁸ a) R. L. Carrol, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348 b) P. Yang, F. Kim, *Chem. Phys. Chem.* **2002**, 3, 503. c) J. R. Health, M. A. Ratner, *Phys. Today* **2003**, 56, 43. d) B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6635.

¹⁹ a) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1789. b) B. L. Feringa, Ed. *Molecular Switches*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2001. c) J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 410. d) D. C. Magri, G. J. Brown, G. D. McClean, A. P. de Silva, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4950 e) W. R. Brown, B. L. Feringa, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1, 25. f) E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 72. g) S. Saha, J. F. Stoddart, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 77.

La respuesta mecánica (desplazamiento, torsión, cambio de conformación...) de una parte del sistema molecular o supramolecular entre estos dos estados es la base de la lógica binaria (UP-DOWN; ON-OFF; OPEN-CLOSED; 0-1)^{19d,20} que emplea la electrónica molecular en el diseño de motores moleculares,^{19e,f,21} interruptores nanoscópicos,^{18b,21b,d} máquinas moleculares,²² puertas lógicas, músculos sintéticos²³ o de sistemas de almacenamiento de información y procesamiento de datos (nanocomputadoras electrónicas químicamente ensambladas: CAEN)²⁴

²⁰ B. L. Feringa, R. A. Van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789.

²¹ a) R. D. Astumian, *Science* **1997**, *276*, 917. b) M. G. Whitesides, *Sci. Am.* **2001**, *285*, 78. c) M. Schliwa, Ed. *Molecular Motors*; Wiley: Weinheim, Germany, 2003. d) V. M. Rozembaun, D.-Y. Yang, S. H. Lin, T. Y. Tsong, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15880.

²² a) J. P. Sauvage, Ed. *Molecular Machines and Motors*; Springer: Berlin, 2001. b) A. Harada, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 456. c) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi *Molecular Devices and Machines-A Journey into the Nanoworld*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.

²³ a) Y. Osada, H. Okuzaki, *Nature* **1992**, *355*, 242. b) E. W. H. Jager, E. Smela, O. Inganäs, *Science* **2000**, *290*, 1540 c) T. Fernández, M. T. Cortés, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 279. d) R. H. Baughman, *Nature* **2005**, *308*, 63. e) F. Carpi, A. Migliore, G. Serra, D. De Rossi, *Smart Mater. Struct.* **2005**, *14*, 1210. f) V. H. Ebron, Z. Yang, D. J. Seyer, M. E. Kozlov, J. Oh, H. Xie, J. Razal, L. J. Hall, J. P. Ferraris, A. G. MacDiarmid, R. H. Baughman, *Nature* **2006**, *317*, 1580.

²⁴ a) C. P. Collier, E. W. Wong, M. Belohradský, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, P. J. Kuekes, R. S. Williams, J. R. Helth, *Science* **1999**, *286*, 1550. b) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, *286*, 1550. c) J. E. Green, J. K. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. Delonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Health, *Nature* **2007**, *445*, 414.

Ftalocianinas como Materiales Moleculares

Estructura de las Ftalocianinas

Entre la amplia variedad de compuestos orgánicos que se pueden utilizar para la fabricación de los materiales moleculares se encuentran los **Metalomacrociclos**.²⁵ Dentro de este grupo, cabe destacar la familia de las **Ftalocianinas (Pcs)**²⁵, (Figura 6) por sus particulares características electrónicas y químico-físicas, y sus múltiples aplicaciones (colorantes, sensores de gases, dispositivos electrónicos y electroópticos, etc.), así como la posibilidad de ser organizadas supramolecularmente.

Las ftalocianinas son macrociclos aromáticos planos, constituidos por cuatro unidades de isoindol unidas por sus posiciones 1,3 a través de átomos de nitrógeno (Figura 5). Su estructura consta de 42 electrones π que se extienden sobre 32 átomos de carbono y 8 de nitrógeno. Sin embargo, la deslocalización electrónica tiene lugar preferentemente sobre el sistema del anillo interior, de manera que el ligando ftalocianina se considera formalmente como un sistema aromático formado por 16 átomos y 18 electrones π , al que se encuentran condensados cuatro anillos de benceno que conservan su estructura electrónica.²⁷

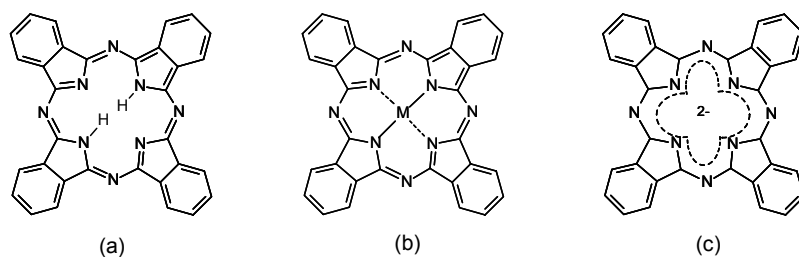


Figura 6. (a) Ftalocianina libre; (b) metaloftalocianina; (c) anión ftalocianinato.

²⁵ H. Schultz, H. Lehmann, M. Rein, M. Hanack, *Structure and Bonding* 74 (Ed.: J.W. Buchler), Springer, Berlin, 1991, pp. 41-146.

²⁶ a) *The Phthalocyanines* (Eds.: F. H. Moser, A. L. Thomas), C. R. C. Press, Boca Ratón, Florida, 1983, vols. 1, 2. b) *Phthalocyanines. Properties and Applications* (Eds.: C. C. Leznoff, A.B.P. Lever), VCH Publishers (LSK) Ltd., Cambridge, 1989, 1993, 1996, vols. 1-4. c) *Phthalocyanine Materials. Synthesis, Structure and Function* (Ed. N.B. McKeown), Cambridge University Press, Cambridge, 1998. d) M. Hanack, H. Heckmann, R. Polley in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)* (Ed.: E. Schaumann), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, vol. E 9d, p. 717. e) N. Kobayashi, *Curr. Opin. Solid-State Mater. Sci.* **1999**, 4, 345. f) G. de la Torre, M. Nicolau, T. Torres, *Supramolecular Photosensitive and Electroactive Materials* (Ed. H.S. Nalwa), Academic Press, New York, 2001, p. 1-111. g) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Comm.* **2007**, 2000. h) M. V. Martínez-Díaz, M. Quintiliani, T. Torres, *Synlett* **2008**, 1, 1. i) C. G. Claessens, U. Hahn, T. Torres, *Chem. Record*, enviada.

²⁷ E. Ortí, J. L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1009.

Las ftalocianinas no sustituidas presentan una alta estabilidad térmica y química -requerimiento importante para la mayor parte de las aplicaciones tecnológicas- y resisten la acción de ácidos no oxidantes y bases. También son ópticamente estables, tolerando radiaciones electromagnéticas de gran intensidad.

Una de las características más importantes de estos compuestos, que les sitúa en un lugar destacado dentro de los materiales moleculares, es su gran *versatilidad*. Los átomos de hidrógeno de la cavidad central de la ftalocianina pueden reemplazarse por más de 70 elementos de la tabla periódica dando origen a las *metaloftalocianinas* (**MPc**, *Figure 6b*).^{26a,b}

Las ftalocianinas no sustituidas son compuestos muy insolubles que únicamente pueden ser disueltos en disolventes aromáticos de alto punto de ebullición (quinolina, clorobenceno, α -cloronaftaleno) o en ácidos minerales fuertes. La solubilidad de estos compuestos puede aumentarse por introducción de sustituyentes adecuados, ya sea sobre los anillos de isoindol o bien sobre el metal central obteniéndose derivados sustituidos en posición axial.²⁸

También se pueden producir variaciones en la estructura base del anillo de ftalocianina, dando lugar a una serie de derivados conocidos como *análogos de ftalocianina*.²⁹ Las modificaciones más comunes son:

- a) Sustitución de átomos en el sistema tetraazatetrabenzoporfirínico.^{26a}
- b) Extensión en el plano del sistema aromático.^{29c,f}
- c) Formación de dímeros u oligómeros.^{29d}
- d) Variación del número de subunidades isoindólicas.^{29g}
- e) Sustitución de una o varias subunidades de isoindol por otros sistemas (hetero-) aromáticos (*Figura 7*).^{29b}

²⁸ a) M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 115. b) M. Brewis, G. J. Clarkson, V. Goddard, M. Helliwell, A. M. Holder, N. B. McKeown, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1092. c) M. Hanack, H. Heckmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 367. d) G. Y. Yang, M. Hanack, Y. W. Lee, Y. Chen, M. K. Y. Lee, D. Dini, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2758. e) A. N. Cammidge, G. Berber, I. Chambrier, P. W. Hough, M. J. Cook *Tetrahedron*, **2005**, 61, 4067. f) K. Kameyama, M. Morisue, A. Satake, Y. Kobuke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4763. g) B. Ballesteros, G. de la Torre, T. Torres, G. L. Hug, G. M. Aminur Rahman, D. M. Guldi, *Tetrahedron* **2006**, 62, 2097. h) M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, C. Atienza-Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15145.

²⁹ a) N. Kobayashi en Ref. 11a, vol. 2, pp. 97-161. b) S. V. Kudrevich, J. E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 156, 163. c) M. Nicolau, B. Cabezon, T. Torres, *Coord. Chem. Rev.* 1999, 231, 190. d) N. Kobayashi, H. Miwa, V. N. Nemykin, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8007. e) C. G. Claessens, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2561. f) G. Y. Yang, M. Hannack, Y. W. Lee, Y. Chen, M. K. Y. Lee, D. Dini, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2758. g) N. Kobayashi, S.-I. Nakajima, H. Ogata, T. Kukuda, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6294. g) T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2834.

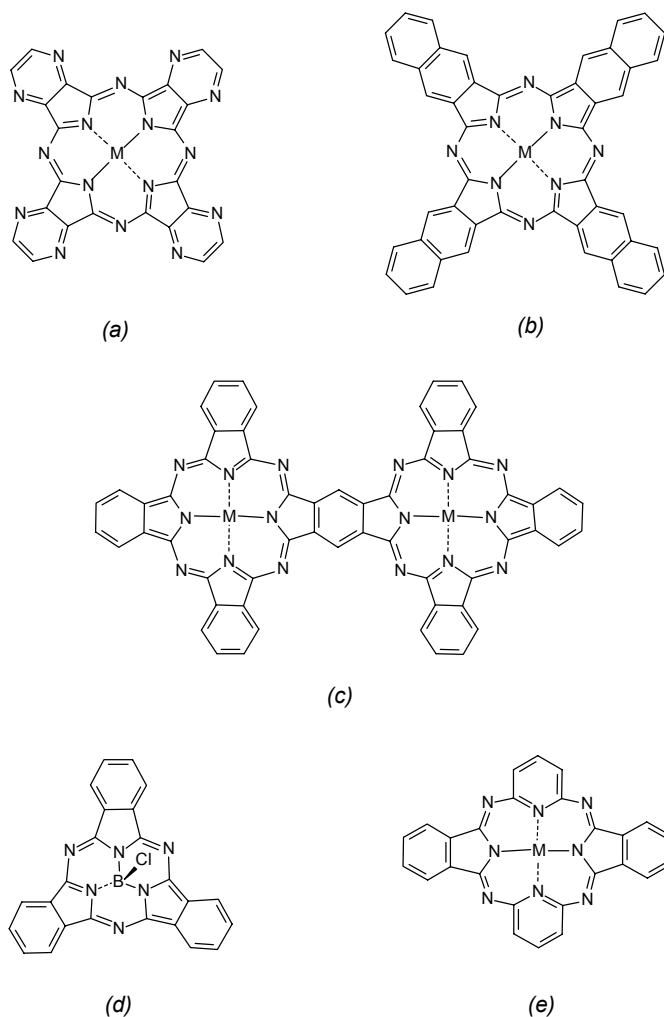


Figura 7. Análogos de ftalocianina: (a) *pirazinoporfirazina*; (b) *naftalocianina*; (c) *bisftalocianina*; (d) *subftalocianina*; (e) *piridinohemiporfirazina*.

Las ftalocianinas son compuestos que absorben radiaciones correspondientes a la luz visible y que presentan una alta estabilidad óptica. Por este motivo, han sido empleadas tradicionalmente como colorantes y pigmentos en la industria textil y de las pinturas. Además, el elevado coeficiente de extinción de las ftalocianinas posibilita su uso como fotosensibilizadores en la terapia fotodinámica del cáncer.

El espectro de UV-visible de una ftalocianina presenta dos bandas de absorción en el visible, bien diferenciadas la banda Q y la banda B o Soret.^{26a} La estructura electrónica de las Pcs han sido investigada por varios autores y el resultado

de cálculos VCH³⁰ está ilustrado en el diagrama energético de la *Figura 8*. La banda Q está asociada a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ HOMO-LUMO entre orbitales de simetría a_u y b_g , respectivamente. Esta banda aparece generalmente entre 620-700 nm y es la responsable del color azul o verde de estos compuestos. En el caso de las ftalocianinas libres la banda Q aparece desdoblada, debido a la existencia de un LUMO con dos orbitales moleculares no degenerados (simetría D_{2h} del compuesto). En el caso de los complejos metalados, (simetría D_{4h} del sistema), la degeneración de los orbitales componentes del LUMO es total, conduciendo a una única banda Q de absorción en el visible.^{6f} Por otro lado, la banda Soret es debida a transiciones electrónicas más energéticas relacionada con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ desde orbitales ocupados de simetría b_u y a_u de menor energía hacia el LUMO. Esta banda es el resultado de al menos tres transiciones, observándose una única banda ensanchada.

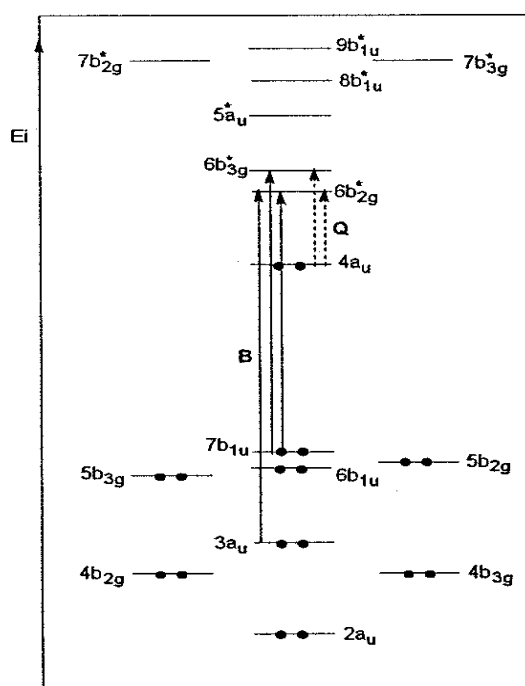


Figure 8. Diagrama energético de orbitales moleculares de una ftalocianina y las transiciones energéticas permitidas responsables de las bandas Q y B.

³⁰ E. Ortí, J. L. Brédas, C. Clarisse, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 1228.

En el espectro se observa también la aparición de una o dos bandas de origen vibrónico, situadas a una longitud de onda menor que la banda Q. Los espectros de UV-Vis de una ftalocianina libre y otra en forma de complejo metálico se muestran en la *Figura 9*.

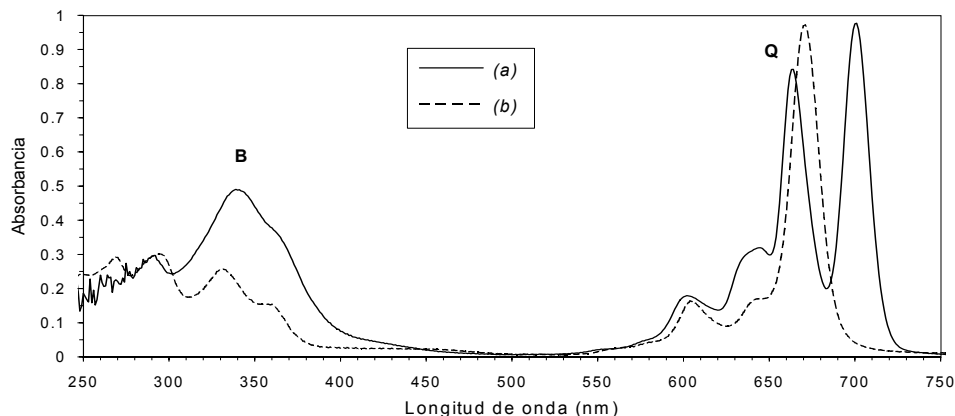


Figura 9. Espectro de UV-visible de (a) ftalocianina libre y (b) ftalocianinato de níquel.

Las propiedades ópticas de las ftalocianinas se ven enriquecidas por su versatilidad química. El átomo central modula las propiedades espectrales en función de su naturaleza o estado de oxidación. También es posible variar la posición de la banda Q mediante la extensión de la estructura aromática del macrociclo^{29c,f,31} por condensación de anillos bencénicos. La banda Q de ftalocianinas metaladas sustituidas de manera diferente, conduce generalmente a un desdoblamiento de la banda atribuido a una reducción de la simetría.

Métodos de síntesis de ftalocianinas

Síntesis de ftalocianinas simétricamente sustituidas

La síntesis de ftalocianinas portadoras de sustituyentes idénticos en los cuatro anillos de isoindol (**A₄**) puede llevarse a cabo por ciclotetramerización de diferentes precursores adecuadamente sustituidos o por funcionalización posterior sobre el anillo ya formado. Las vías de síntesis más generales se representan en la *Figura 10*.

³¹ a) E. Ortí, M. C. Piqueras, R. Crespo, J. L. Brédas, *Chem. Mat.* **1990**, 2, 110. b) E. Ortí, R. Crespo, M. C. Piqueras, F. Tomás, *J. Mater. Chem.* **1996**, 6, 1751.

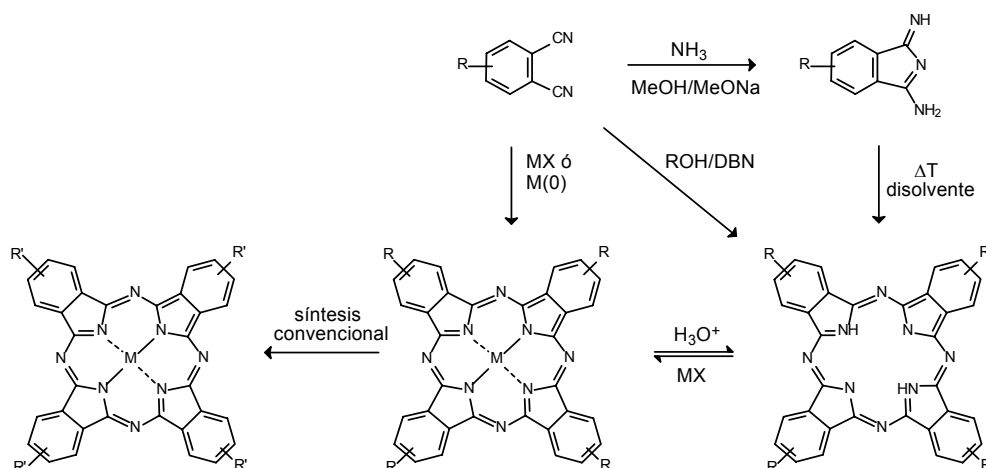


Figura 10. Métodos de síntesis de ftalocianinas.

La síntesis que más se utiliza para la obtención de metaloftalocianinas implica la calefacción de una mezcla de ftalonitrilo y una sal metálica en un disolvente de alto punto de ebullición (DMAE, DMF, *o*-diclorobenceno). Para la preparación de los ligandos libres, la autocondensación de 1,3-diiminoisoindolinas en las mismas condiciones de reacción es la metodología más general. No obstante, existen otros métodos de síntesis a temperaturas inferiores, como el empleo de alcoholes, por ejemplo, 1-butanol, en presencia de una base impedida no nucleófila como 1,8-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno (DBN)³² o incluso a temperatura ambiente usando Li metal en *N,N*-dimetilaminoetanol como disolvente.³³ Ambos tipos de ftalocianinas se pueden interconvertir el uno en el otro. Así, el tratamiento de la ftalocianina metalada con ácido mineral no oxidante a reflujo, conduce a la ftalocianina libre. Por otro lado si ésta es refluida en presencia de una sal metálica en un disolvente de alto punto de ebullición se obtendrá el derivado metalado. Más recientemente, se han descrito nuevos métodos de síntesis de Pcs con altos rendimientos y en condiciones más suaves, ejemplo de ello es el tratamiento de ftalonitrilos con sales metálicas y hexametildisilazano en DMF³⁴ o la doble adición de oximas a ftalonitrilos.³⁵

³² H. Tomoda, S. Saito, S. Ogawa, S. Shiraishi, *Chem. Lett.* **1980**, 1277.

³³ C. C. Leznoff, M. Hu, K. J. M. Nolan, *Chem. Commun.* **1996**, 1245.

³⁴ H. Uchida, H. Tanaka, H. Yoshiyama, P. Y. Reddy, S. Nakamura, T. Toru, *Synlett* **2002**, 1649.

³⁵ M. N. Kopylovich, V. Y. Kukushkin, M. Haukka, K. V. Luzyanin, A. J. L. Pombeiro, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 15040.

La utilización de precursores monosustituídos, tanto en posición 3, como en posición 4, conduce generalmente a una mezcla de los cuatro posibles regioisómeros con simetría C_{4h} , C_{2s} , D_{2h} , y C_{2v} (Figura 11).³⁶

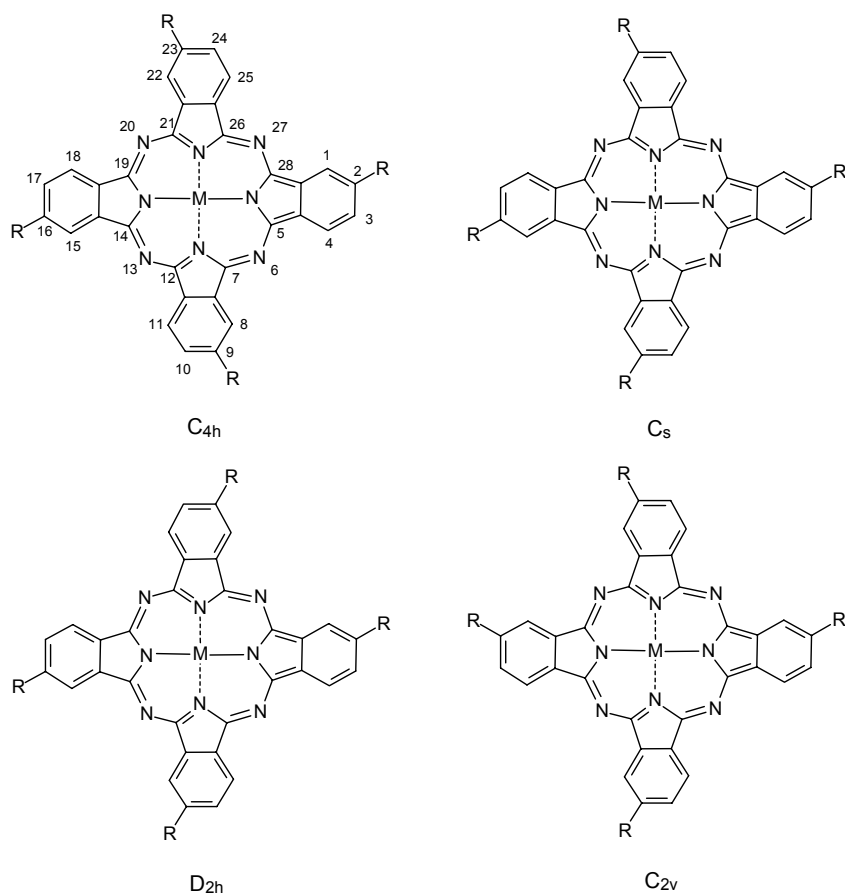


Figura 11. Representación de los cuatro regioisómeros de una ftalocianina simétrica tetrasustituída.

En los últimos años, se han desarrollado nuevos métodos para la síntesis regioselectiva de ftalocianinas tetrasustituídas,³⁷ así como para la separación de regioisómeros de una mezcla estadística por técnicas cromatográficas.³⁸

³⁶ a) M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1085. b) S. Rodríguez-Morgade, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 7.

³⁷ a) N. Kobayashi, Y. Kobayashi, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10994. b) D. M. Drew, C.C. Leznoff, *Synlett* **1994**, 623. c) C. C. Leznoff, M. Hu, C. R. McArthur, Y. Qin, J. E. van Lier, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1990. d) D. M. Drew, C.C. Leznoff, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 307. e) K. Kasuga, K. Asano, L. Lin, T. Sugimori, M. Handa, K. Abe, T. Kikkawa, T. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 1859. f) N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1998**, 487. g) M. Brewis, G. J. Clarkson, P. Humberstone, S. Makhseed, N.

Síntesis de ftalocianinas asimétricamente sustituidas

La síntesis de ftalocianinas con sustituyentes diferentes en los anillos de isoindol es un proceso más complejo. Las estrategias sintéticas desarrolladas para la preparación de ftalocianinas sustituidas asimétricamente están enfocadas a la obtención de ftalocianinas con dos unidades de isoindol diferentemente sustituidas (**A** y **B**). Dependiendo del tipo de sustitución que se desee obtener (**A₃B** o **A₂B₂** o **ABAB**) se pueden aplicar diferentes aproximaciones para su preparación.³⁹ Los principales métodos utilizados se describen a continuación.

a) Síntesis en fase sólida⁴⁰

Consiste en el anclaje de una diiminoisoindolina o un ftalonitrilo a un polímero u otro soporte inorgánico. A continuación se lleva a cabo la reacción en disolución con un exceso de una diiminoisoindolina o ftalonitrilo diferentemente sustituido. Finalmente se libera la ftalocianina asimétrica generada del polímero o soporte utilizado. (Figure 12a)

b) Reacción de expansión de anillo⁴¹

Este método supone la reacción de una subftalocianina con una diiminoisoindolina o succinimida diferentemente sustituida. La selectividad del proceso es habitualmente muy baja, observándose en muchos casos mezclas de ftalocianinas con todos los patrones de sustitución posibles, debido a rupturas y recombinaciones de los intermedios (Figure 12b).

B. McKeown, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1633. h) C. Rager, G. Schmid, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 280. i) M. Kimura, Y. Sugihara, T. Muto, K. Hanabusa, H. Shirai, N. Kobayashi, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3495. j) C. C. Leznoff, Z. Li, H. Isago, A. M. D'Ascanio, D. S. Terekhov, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *3*, 406.

³⁸ a) G. Schmid, M. Sommerauer, M. Hanack, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1422. b) M. Sommerauer, C. Rager, M. Hanack, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10085. c) S. Rodriguez-Morgade, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1042.

³⁹ a) T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 325. b) G. de la Torre, C.G. Claessens, T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2821. c) G. de la Torre, T. Torres, *J. Porphyrins and Phthalocyanines* **2002**, *6*, 274.

⁴⁰ a) C. C. Leznoff, T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 3023. b) T. W. Hall, S. Greenberg, C. R. McArthur, B. Khouw, C. C. Leznoff, *Nouv. J. Chem.* **1982**, *6*, 653. c) D. Wöhrle, G. Krawczyk, *Polym. Bull.* **1986**, *15*, 193. d) C. C. Leznoff, P. Snirskaya, B. Khouw, R. L. Cerny, P. Seymour, A. B. P. Lever, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 82. e) A. Hirth, A. K. Sobbi, D. Wöhrle, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 275.

⁴¹ a) N. Kobayashi, R. Kondo, S.-I. Nakajima, T. Osa, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9640. b) A. Weitemeyer, H. Kliesch, D. Whorle, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4900. c) A. Sastre, T. Torres, M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 8501. d) N. Kobayashi, *Senryo to Yakuhin* **1996**, *41*, 312. e) A. Sastre, B. del Rey, T. Torres, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8591. f) A. G. Gürek, Ö. Bekaroglu, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 67. g) A. G. Gürek, Ö. Bekaroglu, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *1*, 227.

c) *Reacción de condensación cruzada*^{42,43}

Implica la reacción de isoindolinas o ftalonitrilos (A) con dímeros de ftalonitrilo o diiminoisoindolina previamente sintetizados (B₂) para obtener ftalocianinas A₂B₂⁴² o con precursores que no pueden autocondensar (B) y obtener así ftalocianinas ABAB selectivamente⁴³. De este último tipo, los derivados más importantes son las 1,1,3-tricloroisoindoleninas en reacciones con ftalonitrilos o diiminoisoindolinas portadores de sustituyentes en posiciones 3 y 6 del anillo de benceno (*Figure 12c*).

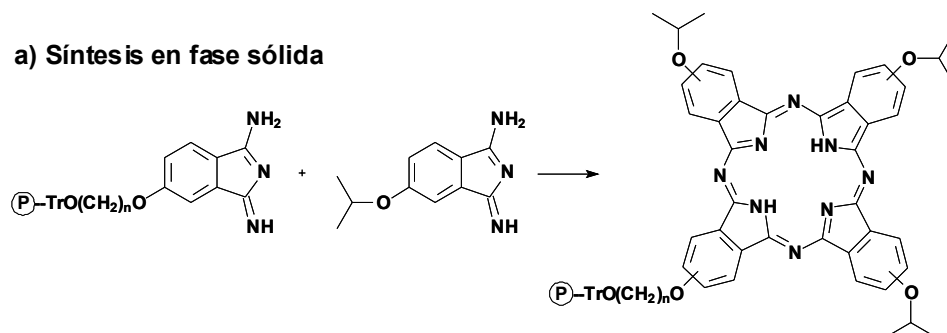
d) *Ciclotetramerización estadística*³⁹

El método más empleado consiste en la condensación mixta de dos diiminoisoindolinas o ftalonitrilos diferentemente sustituidos, seguida de la separación cromatográfica de las mezclas estadísticas de los compuestos (*Figura 12d*). Lo habitual es utilizar uno de los reactivos en exceso, en proporciones 3:1 a 9:1, lo que favorece la formación mayoritaria de la ftalocianina simétrica del precursor más abundante, seguida en proporción de la ftalocianina que presenta tres unidades igualmente sustituidas y una diferente (**AAAB**). Esta proporción se puede modificar en función de la reactividad de los ftalonitrilos o diiminoisoindolinas precursoras, obteniéndose un mayor rendimiento del producto requerido. Las mezclas obtenidas son difíciles de separar debido a la gran tendencia a formar agregados que presentan estos compuestos. Factores de tipo estérico, como la presencia de grupos voluminosos (por ejemplo, *tert*-butilo) o la introducción de sustituyentes rígidos y voluminosos en las posiciones 3 y/o 6 del diciano precursor, facilitan la separación de los productos finales.

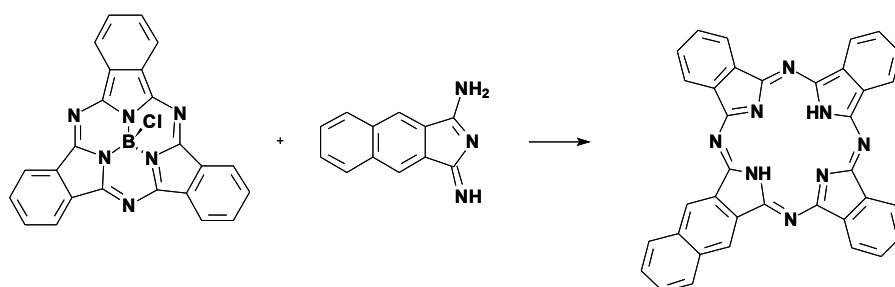
⁴² a) K. J. M. Nolan, M. Hu, C. C. Leznoff, *Synlett* **1997**, 593. b) N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1998**, 487. c) H. Miwa, N. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1999**, 1303. d) N. Kobayashi, H. Miwa, H. Isago, T. Tomura, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 479.

⁴³ a) C. C. Leznoff, S. Greenberg, B. Khouw, A. B. P. Lever, *Can. J. Chem.* **1987**, 65, 1705. b) J.G. Young, W. Onyebugu, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2155. c) N. Kobayashi, T. Ashida, T. Osa, *Chem. Lett.* **1992**, 2031. d) J. Yang, T. C. Rogers, M. R. van der Mark, *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, 30, 571. e) J. Yang, M. R. van der Mark, *J. Heterocyclic Chem.* **1995**, 32, 1521. f) S. Dabak, Ö. Bekaroğlu, *J. Chem. Research (S)* **1997**, 8. g) S. Dabak, Ö. Bekaroğlu, *New J. Chem.* **1997**, 21, 267. h) P. Stihler, B. Hauschel, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1997**, 130, 801. i) M. Hanack, P. Stihler, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 303.

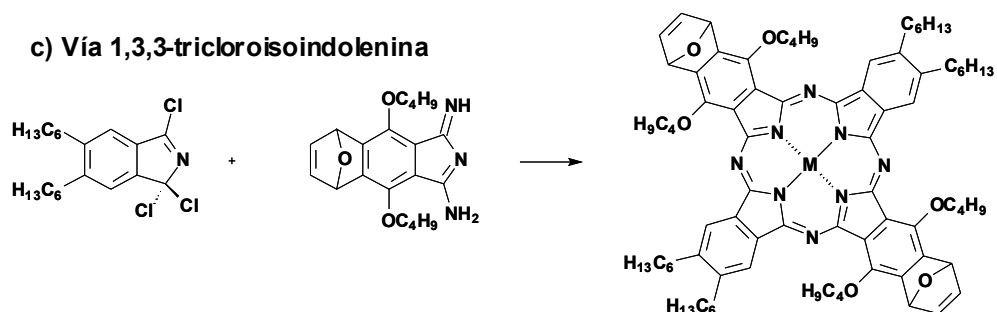
a) Síntesis en fase sólida



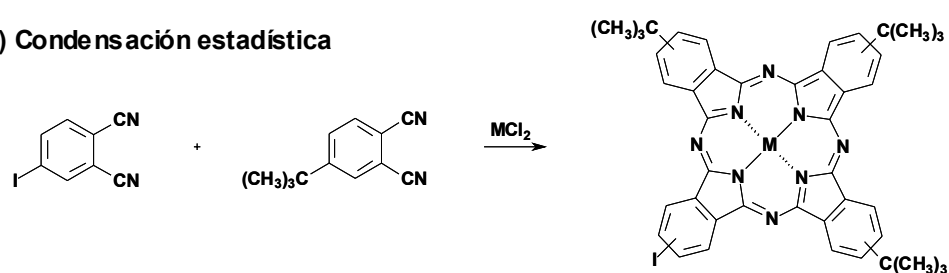
b) Reacción de expansión de anillo



c) Vía 1,3,3-tricloroisindolenina



d) Condensación estadística

Figura 12. Rutas sintéticas de obtención de ftalocianinas asimétricas de tipo A_3B .

El mecanismo de ciclótetramerización de las ftalocianinas todavía no se ha esclarecido hasta el momento, si bien se han propuesto varios mecanismos que presentan en común ciertos aspectos.^{44,40}

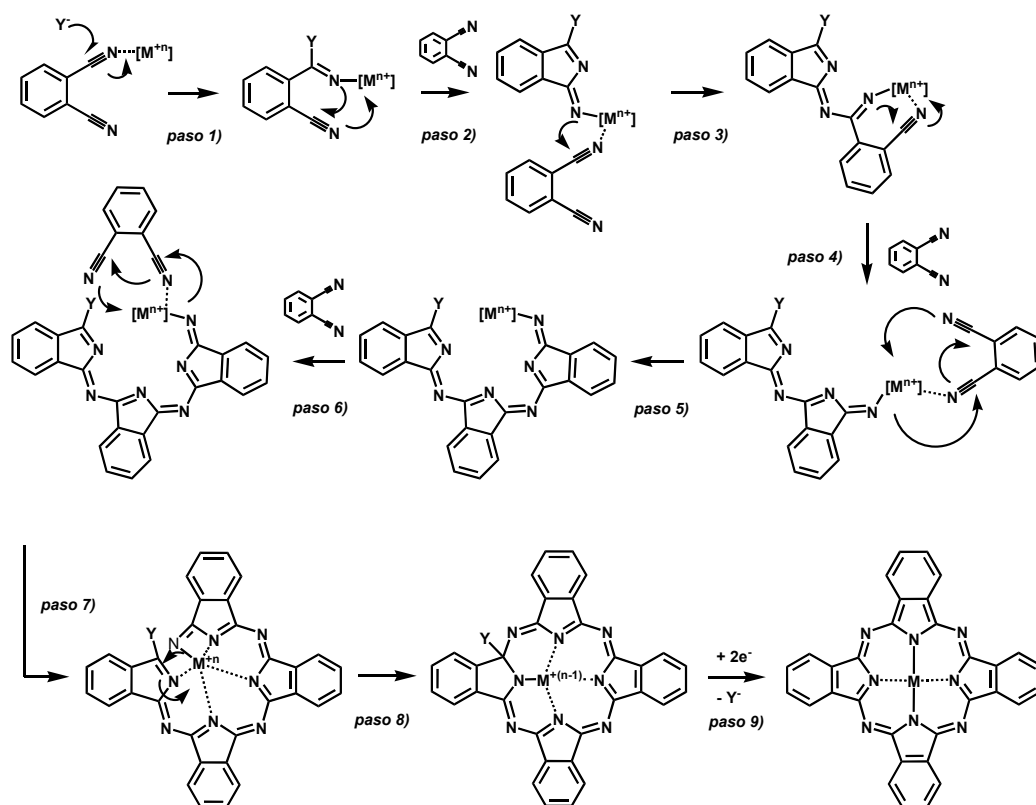


Figura 13. Mecanismo propuesto para la síntesis de metaloftalocianinas por ciclótetramerización de ftalonitrilos en presencia de una sal metálica.

El mecanismo más aceptado, en base a la ruta de ciclótetramerización estadística,^{40c} considera la coordinación previa de ftalonitrilos alrededor del átomo metálico. El metal actuaría entonces como plantilla facilitando el proceso de ciclótetramerización como se representa en la Figura 13. En la primera etapa, un nucleófilo inicial que correspondería al propio disolvente o el anión de la sal metálica empleada atacaría al carbono de un grupo nitrilo asistido por el átomo metálico (paso 1). El cambio de geometría trigonal permite el ataque intramolecular y con ello la ciclación hacia un intermedio aniónico de tipo isoindolenina^{40a} (paso 2). Este intermedio reaccionaría con otra molécula de ftalonitrilo, obteniéndose un dímero aniónico que

⁴⁴ a) C. R. Rager, G. Schmid, M. Hanack, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 280. b) C. C. Leznoff, A. M. Castaño, S. Z. Yildiz, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 103.

reaccionaría secuencialmente con otras dos moléculas de ftalonitrilo (*pasos 3-5*) hasta la generación del derivado de cuatro unidades de tipo tetraisoindolenina (*paso 6*). A partir de esta etapa, el átomo metálico permanece coordinado internamente a los nitrógenos isoindólicos e induce en el complejo la planaridad necesaria para la condensación y formación del ciclo (*paso 7*). Tras la ciclación se expulsa el nucleófilo inicial, y de forma simultánea se da un proceso redox de dos electrones entre el metal y el ligando cíclico (*paso 9*). Este proceso redox genera el complejo metálico aromático de $18 e^- \pi$.

Por otra parte, cuando se llevan a cabo las ciclotetramerizaciones en presencia del alcóxido de litio o sódico, la primera etapa transcurre con el ataque de éste a una molécula de 1,3-diiminoisoindolina precursora, formándose la sal derivada 1-imido-3-alcoxiindolina.^{45b} Los pasos posteriores ocurrirían de manera análoga a la descrita anteriormente.

⁴⁵ a) C. E. Dent, R. P. Linstead *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1984**, 1027b) S. W. Oliver, T. D. Smith, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1579. c) R. M. Christie, D. D. Deans, *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1989**, 193.

Organización supramolecular de ftalocianinas

Las moléculas de ftalocianina presentan una tendencia natural a ordenarse en fases cristalinas por apilamiento de los anillos aromáticos. Sin embargo, su versatilidad estructural y su tendencia a la autoorganización debida a las fuerzas atractivas entre anillos aromáticos (interacciones π - π), facilitan la obtención de otros tipos de fases condensadas. Este tipo de organización depende en gran medida del macrociclo y de los sustituyentes del mismo. Además, muchas veces el tipo de organización supramolecular determina la propiedad física del material y su potencial aplicación⁴⁶. Las organizaciones más estudiadas hasta el momento son las siguientes:

a) Cristales:

Las ftalocianinas cristalizan en dos formas polimórficas:^{26a} la forma α o la forma β termodinámicamente más estable (Figura 13). La diferencia entre ellas radica en el ángulo formado entre el eje de simetría molecular y la dirección de apilamiento.

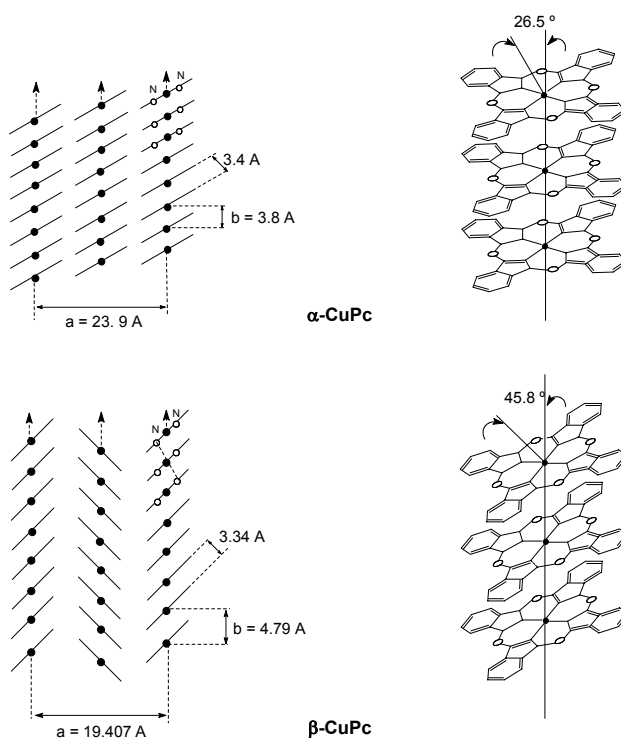


Figura 13. Formas polimórficas cristalinas α y β de CuPc

⁴⁶ C. F. van Nostrum, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, 2385. b) H. Engelkamp, S. Middelbeek, R. J. M. Nolte, *Science* **1999**, 284, 785.

b) Cristales líquidos:

Una de las estrategias empleadas para conseguir la organización de los anillos de ftalocianina es la sustitución periférica con cuatro o más cadenas lipófilas flexibles. En ellas, los sustituyentes forman un medio *cuasi*-líquido alrededor de los núcleos aromáticos planos, que se encuentran superpuestos formando columnas con disposiciones bidimensionales de diferentes simetrías (hexagonal, tetragonal). De esta manera se obtienen las denominadas *mesofases discóticas columnares*^{4f,47} (Figura 14).

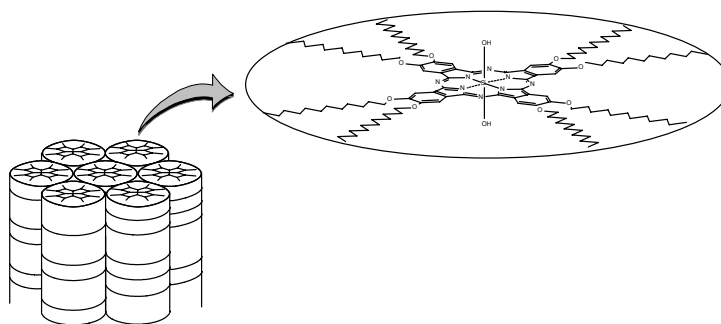


Figura 14. Representación de una mesofase discótica columnar de una ftalocianina.

c) Películas finas:

Las ftalocianinas pueden organizarse también en otro tipo de fases condensadas: las *películas finas*.^{6,49,51} La preparación de estas películas permite su incorporación como componentes de dispositivos electrónicos. Las técnicas empleadas para la formación de estas películas son, entre otras, la sublimación a vacío,⁴⁸ dispersión en una matriz polimérica⁴⁹ y recubrimiento por giro (*spin coating*).⁵⁰ Sin embargo, ninguna de ellas permite controlar el espesor y la uniformidad de la película. Un método especialmente atractivo para la preparación de películas de ftalocianina es la técnica de Langmuir-Blodgett,^{6,51} que permite acceder a estructuras constituidas por multicapas de espesor controlado.

- ⁴⁷ a) J. Simon, P. Bassoul en Ref. 21c, vol. 2, pp. 223-299. b) C. F. van Nostrum, R.J.M. Nolte, *Chem. Commun.* **1996**, 2385. c) H. Eichhorn, D. W. Bruce, D. Woehle, *Adv. Mater* **1998**, *10*, 419. d) B. del Rey, M.V. Martínez-Díaz, J. Barberá, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, *4*, 569. e) J. C. Swarts, E. H. G. Langner, N. Krokeide-Hove, M. J. Cook, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 434.
- ⁴⁸ G. E. Collins, V.S. Williams, L.-K. Chau, K.W. Nebesny, C. England, P. A. Lee, T. Lowe, Q. Fernando, N. R. Armstrong, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 351.
- ⁴⁹ T. Minami, K. Sasaki, K. Tsuda, *J. Appl. Phys.* **1983**, *54*, 6764.
- ⁵⁰ a) M. J. Cook, *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 677. b) M. J. Cook, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2145.
- ⁵¹ a) M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mat.* **1994**, *6*, 819. b) H. Engelkamp, C. F. van Nostrum, S. J. Picken, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.* **1998**, 979. c) N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 129.

Otra técnica más reciente utilizada para la formación de películas finas es la formación de películas SAM (*self-assembled monolayer*). El método consiste en la ordenación de las moléculas sobre la superficie de un sustrato al que se unen por enlace químico, obteniéndose de esta manera películas ultrafinas (de una molécula de espesor). La metodología típica implica la reacción de tioles o disulfuros con una superficie de oro o plata, o bien la reacción de triclorosililalquilo derivados sobre superficies de vidrio (*Figura 15*).

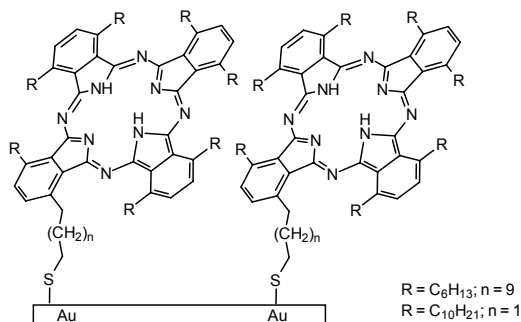


Figura 15. Ejemplo de organización tipo SAM.

d) Polímeros tipo Brocheta:

Esta estrategia supone la polimerización de ftalocianinas metaladas a través de ligandos puente. De esta manera es posible variar de forma sistemática la distancia entre anillos en función de la naturaleza del ligando. La rigidez de la conexión unidimensional confiere una excelente interacción entre los orbitales, por lo que este tipo de estructuras supramoleculares presentan carácter conductor (*Figura 16*).^{25,52}

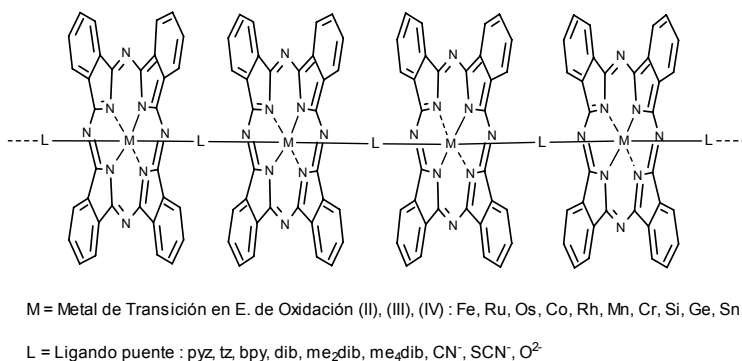


Figura 16. Metaloftalocianinas unidas a través de ligandos puente.

⁵² a) M. Hanack, M. Lang, *Adv. Mat.* **1994**, 6, 819, y referencias allí citadas. b) N. Kobayashi, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 227, 129. d) P. Samorí, H. Engelkamp, P. A. J. de Witte, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. P. Rabe, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1265.

Propiedades y aplicaciones de las ftalocianinas

Desde su descubrimiento y síntesis a principios del siglo XX, cuando empezaron a ser empleadas como colorantes y tintes, los campos tecnológicos en los que las ftalocianinas encuentran aplicación como materiales moleculares han sufrido una enorme expansión.⁵³

Las películas de ftalocianina se han empleado en la fabricación de sensores de gases,⁵⁴ aprovechando la alteración que sufre la semiconductividad⁵⁵ de estos macrociclos por la adsorción o desorción de gases reductores y oxidantes (monóxido y dióxido de nitrógeno, amoníaco). El apilamiento cofacial de estos macrociclos permite la conducción de la corriente eléctrica de forma unidireccional a lo largo del eje de apilamiento. Esta conducción se debe a la generación de bandas de conducción por solapamiento y desdoblamiento de los orbitales π al superponerse unos macrociclos con otros. Su organización en fases condensadas se ha llevado a cabo por diversos métodos, como mesofases columnares,^{47,56} polímeros brocheta,^{52,57} agregados columnares acoplados mediados por metales alcalinos^{46b,58} o en capas finas. Esta organización tan diversa ha facilitado su aplicación en los sensores de gases cuya conductividad puede incrementarse por dopado oxidante o reductor.^{1a,e,59}

Debido a sus propiedades redox se han empleado como catalizadores en reacciones de oxidación.⁶⁰ Propiedades como su electrocromismo han demostrado su

⁵³ a) G. Ferraudi in ref. 21c, vol. 1, p. 291-341. b) N. R. Armstrong, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2000**, 4, 414.

⁵⁴ a) A. Generosi, B. Paci, V. Rossi Albertini, P. Perfetti, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, R. Caminiti, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 181904. b) J. A. de Saja, M. L. Rodríguez-Méndez, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 116, 1.

⁵⁵ J. Simon, J.-J. André, *Molecular Semiconductors* (Eds.: C.W. Rees y J.M. Lehn), Springer Verlag, Berlín, 1985. M. F. Craciun, S. Rogge, M.-J. L. den Boer S. Margadonna, K. Prassides, Y. Iwasa, A. F. Morpurgo, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 320.

⁵⁶ a) Z. Belarbi, C. Sirlin, J. Simon, J.-J. André, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 8105. b) J. H. Sluyters, A. Baars, J. F. van der Pol, W. Drenth, *J. Electroanal. Chem.* **1989**, 271, 41. c) J. F. van der Pol, M. P. de Haas, J. M. Warman, W. Drenth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, 183, 411. d) P. G. Schouten, C. Wenming, J. M. Warman, M. P. de Haas, J. F. van der Pol, J. W. Zwikker, *Synth. Met.* **1991**, 41-43, 2665.

⁵⁷ a) C. W. Dirk, T. Inabe, K. F. Jr Schoch, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 1539. b) E. Orthmann, G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1986**, 7, 243. c) W. Caseri, T. Sauer, G. Wegner, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, 9, 651. d) O. E. Sielcken, L. A. van de Kuil, W. Drenth, J. Schoonman, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem Soc.* **1990**, 112, 3086.

⁵⁸ a) J. A. A. W. Elemans, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2661. b) J. Sly, P. Kasák, E. Gomar-Nadal, C. Rovira, L. Górriz, P. Thordarson, D. B. Amabilino, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Chem. Comm.* **2005**, 1255.

⁵⁹ a) T. Inabe, T. J. Marks, R. L. Burton, J. W. Lyding, W. J. McCarthy, C. R. Kannewurf, G. M. Reisner, F. H. Herbstein, *Solid State Commun.* **1985**, 54, 501. b) M. Y. Ogawa, J. Martinsen, S. M. Palmer, J. L. Stanton, J. Tanaka, R. L. Greene, B.M. Hoffmann, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1115.

⁶⁰ V. B. Sharma, S. L. Jain, B. Sain, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 22, 383.

potencial de uso en dispositivos electrocrómicos,⁶¹ en películas finas o como cristales líquidos.

Las ftalocianinas solubles en agua se han estudiado como fotosensibilizadores, demostrando su efectividad en la terapia fotodinámica del cáncer (PDT).⁶²

Uno de los campos con mayores perspectivas de futuro para los materiales orgánicos es el de la óptica no lineal (*NLO, Nonlinear Optics*).¹⁶ Los efectos ópticos no lineales más estudiados son: la generación del segundo armónico (SHG, Second Harmonic Generation), el material emite una onda de frecuencia doble a la incidente; y la generación del tercer armónico (THG, Third Harmonic Generation), donde la nueva onda tiene una frecuencia triple. (*Figura 17a*). Para que un material presente propiedades ópticas no lineales de tercer orden es preciso que presente una alta polarizabilidad, hecho que se da en compuestos orgánicos con electrones π conjugados. En el caso de las propiedades de segundo orden se requiere, además, una ordenación no centrosimétrica de las moléculas a nivel macroscópico. Las ftalocianinas son compuestos muy apropiados para la generación del tercer armónico debido a la gran deslocalización electrónica del macrociclo. La elevada flexibilidad de su arquitectura (ampliación de la estructura aromática, introducción de metales en la cavidad central) permite modular la respuesta no lineal. Además, su gran versatilidad sintética posibilita la introducción de sustituyentes dadores y atractores de electrones en una misma molécula, accediendo así a compuestos no centrosimétricos con características dipolares que presentan propiedades ópticas no lineales de segundo orden.⁶³ En los últimos años se está estudiando la capacidad de las ftalocianinas como limitadores ópticos (*optical limiting*),^{63c,64} es decir, la posibilidad de aplicar estos derivados en dispositivos que presentan una transmisión de la luz dependiente de la intensidad. De modo que, para intensidades medias y bajas la transmisión es alta. Pero para intensidades altas, por encima de un valor determinado, la transmisión se hace constante, ver *Figura 17b*). Este tipo de dispositivos puede desempeñar

⁶¹ a) M. M. Nicholson en ref. 21c, vol. 3, p. 75-117. b) S. Besbes, V. Plichon, J. Simon, J. Vaxiviere, *J. Electroanal. Chem.* **1987**, 237, 61. c) M. L. Rodríguez-Méndez, R. Aroca, J. A. de Saja, *Chem. Mat.* **1992**, 4, 1017. d) M. L. Rodríguez-Méndez, J. Souto, J. A. de Saja, R. Aroca, *J. Mat. Chem.* **1995**, 5, 639.

⁶² a) I. Rosenthal, E. Ben-Hur en la ref. 21c, vol. 1, p. 393-425. b) J. D. Spykes, *Photochem. Photobiol.* **1986**, 43, 691. c) C. C. Leznoff, S. Vigh, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, D. M. Drew, E. Ben-Hur, I. Rosenthal, *Photochem. Photobiol.* **1989**, 49, 279. d) H. Ali, J. E. van Lier, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2379.

⁶³ a) G. de la Torre, T. Torres, F. Agulló-López, *Adv. Mat.* **1997**, 9, 265. b) G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *J. Mat. Chem.* **1998**, 8, 1671. G. de la Torre, P. Vázquez, F. Agulló-López, T. Torres, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3723.

⁶⁴ a) D. Dini, M. Barthel, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3759. b) S. M. O'Flaherty, S. V. Hold, M. J. Cook, T. Torres, Y. Chen, M. Hanack, W. J. Blau, *Adv. Mater.* **2003**, 15, 19. c) G. Y. Yang, M. Hanack, Y. W. Lee, D. Dini, J. F. Pan, *Adv. Mater.* **2005**, 17, 875. d) J. J. Doyle, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. A. McGovern, J. M. Nelly, T. Torres, W. Blau, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 428, 307.

funciones muy útiles, como la protección del ojo humano de fuentes de luz de gran intensidad.

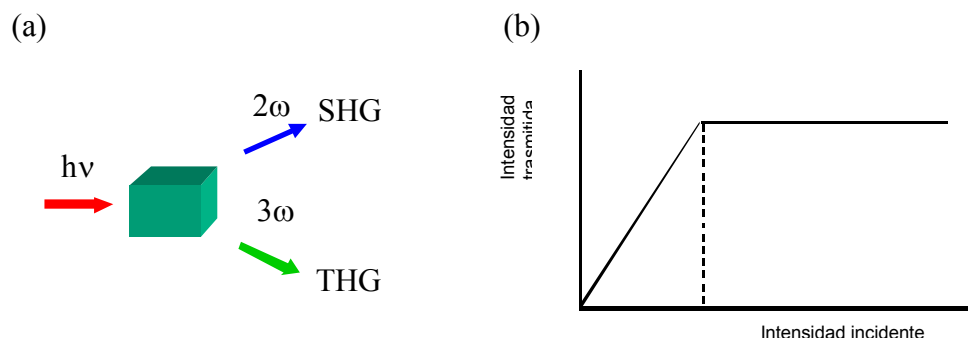


Figure 17. (a) Representación esquemática de las propiedades NLO: Generación del segundo y tercer armónico. (b) Comportamiento ideal de un limitador óptico.

Finalmente, hay que destacar las aplicaciones de las ftalocianinas en lo que a células solares o fotovoltaicas se refiere. Aunque los materiales más comúnmente usados en este tipo de dispositivos son inorgánicos (silicio ultrapuro, eficiencia máxima de conversión del 15%), a lo largo de las últimas tres décadas se ha invertido un importante esfuerzo en el desarrollo de células solares orgánicas. Las ftalocianinas presentan la absorción más importante alrededor de los 700 nm con un alto coeficiente de extinción. Esta longitud de onda corresponde aproximadamente a la mayor intensidad del flujo de emisión del espectro solar, lo que las convierte en excelentes fotosensibilizadores o moléculas captadoras de luz (antenas). Además, cuando son incorporadas en sistemas dador-aceptor de forma covalente o en mezclas homogéneas con otras subunidades foto y electroactivas manifiestan propiedades de transferencia electrónica fotoinducida. Este fenómeno junto a la fotoconductividad son fundamentales en la fabricación de células solares como se verá a continuación.

Hay dos tipos de dispositivos fotovoltaicos orgánicos en los que las ftalocianinas han sido incorporadas:

a) *Células solares orgánicas sensibilizadas por colorante (células solares híbridas).*

Esta clase de células solares electroquímicas, conocidas también como *células tipo Grätzel*,⁶⁵ consisten en el anclaje covalente de un colorante orgánico (ftalocianinas,⁶⁶ porfirinas⁶⁷ u otros) a una superficie de un semiconductor mesoporoso binario (TiO₂, CdSe, CdS, SnO₂, Nb₂O₅, In₂O₃) o ternario (Sr₃TiO₃, Zn₂SnO₄). La gran ventaja de esta clase de células fotovoltaicas es que los transportadores de carga generados inmediatamente después a la fotoexcitación (tras la generación del par iónico radical) están muy cerca de la interfase con la superficie inorgánica, facilitando la inyección de electrones a la banda de conducción del semiconductor. En general, este tipo de dispositivos ofrecen gran versatilidad en cuanto al tipo de fotosensibilizador, patrón de sustitución, tipo de semiconductor, clase de electrolito (I₃/I⁻, polímeros electrolito,...), que al combinarlos den valores óptimos en la respuesta fotovoltaica (voltaje, intensidad, *fill factor* eficiencia cuántica...). Las eficiencias totales con este tipo de dispositivos no han superado hasta el momento el 11% hasta el momento.^{65a} Los ejemplos de mayor relevancia han sido aquellos que emplean carboxiftalocianinas de cinc ancladas a la superficie de TiO₂.⁶⁸ Con este tipo de dispositivos se han alcanzado eficiencias cuánticas externas del 80% a la longitud de onda máxima de absorción de la ftalocianina (686 nm) con eficiencias globales del 3.52%.^{68b} Más aún, cuando estas células fotovoltaicas se cosensibilizan con otros colorantes -ampliando el

⁶⁵ a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737. b) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer, M. Grätzel, *Nature*, **1998**, 395, 583. c) A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 269. d) M. Grätzel, *Prog. Photovoltaics* **2000**, 8, 171. e) M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338. f) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 145. g) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, 164, 3. h) Y. Chiba, A. Islam, Y. Watanabe, R. Komiya, N. Koide, L. Han, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, 45, L638. i) G. K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O. K. Varghese, C. A. Grimes, *Nano. Lett* **2006**, 6, 215. j) B. Tan, E. Toman, Y. Li, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4162.

⁶⁶ a) H. Deng, H. Mao, Z. Lu, J. Li, H. Xu, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, 110, 47. b) M. K. Nazeerudin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wörhle, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, 3, 230. c) J. He, G. Benkoe, F. Korodi, T. Polivka, R. Lomoth, K. Reiner, B. Kerkmark, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundstroem, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4922. d) T. Komori, Y. Amao, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2003**, 7, 131. e) Y. Amao, T. Komori, *Langmuir* **2003**, 19, 8872. f) E. Palomares, M.V. Martínez-Díaz, S.A. Haque, T. Torres, J.R. Durrant, *Chem. Commun.* **2004**, 2112.

⁶⁷ a) A. Kay, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **1994**, 98, 952. b) Q Wang, M. W. Campbell, E. E Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K Gordon, R Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109,15397. c) M.-S. Kang, J. B. Oh, S. G. Roh, M.-R. Kim, J. K. Lee, S. H. Jin, H. K. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, 28, 33.

⁶⁸ a) P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantham, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Md. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 373. b) J.-J. Cid, J.-H. Yum, S. R. Jang, E. Palomares, Md. K. Nazeerudin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8358.

rango de absorción del dispositivo del espectro de emisión del flujo solar-, se han alcanzado eficiencias globales de hasta el 7.77%.^{68b}

b) Células solares orgánicas:

En el diseño de estos dispositivos, la capa activa se sitúa entre los dos electrodos y desempeña la tarea de captar la luz y permitir el movimiento de los transportadores de carga a los electrodos tras generarse el estado con separación de carga. La capa debe ser homogénea en composición y espesor, y flexible para poder adaptarse a diferentes superficies. Los materiales orgánicos tienen la ventaja de ser baratos, y de fácil procesado y deposición en superficie por diferentes técnicas. Estas características los hacen muy adecuados para este tipo de dispositivos a pesar de que presentan eficiencias marcadamente inferiores a las inorgánicas de silicio o las híbridas tipo Grätzel. Aun así el progreso ha sido enorme durante los últimos años en mezclas homogéneas polímero/fullereno conocidas como heterouniones masivas (*bulk heterojunctions*)⁶⁹ con eficiencias máximas del 5-6%.⁷⁰ Los dispositivos basados en ftalocianinas se han destacado en los últimos años con interesantes resultados pero de momento con eficiencias muy bajas.⁷¹

Células fotovoltaicas de tipo tándem:

Este tipo de células surge como evolución de la anterior. Presentan una arquitectura multicapa consistente en la superposición de al menos, dos heterouniones de semiconductores orgánicos (poliméricos,⁷² moleculares^{71n,73}

⁶⁹ G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science* **1995**, 270, 1789.

⁷⁰ a) J. Van Duren, X. N. Yang, J. Loos, C. W. T. Bulle-Liewma, A. B. Sieval, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *Adv. Mater.* **2004**, 14, 425. b) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506. c) J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, G. C. Bazán, *Nature Mater.* **2007**, 6, 497.

⁷¹ a) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, 48, 183 b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, 3, 129. c) J. Rostalki, D. Meissner, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2000**, 63, 37. d) M.A. Loi, P. Denk, H. Hoppe, H. Neugebauer, C. Winder, D. Meissner, C. Brabec, N.S. Sariciftci, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 700. e) J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Ran, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 3013. f) J. G. Xue, S. Uchida, B. P. Ran, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5757. g) R. Koepppe, N. S. Sariciftci, P. A. Troshin, R. N. Lyubovskaya, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 244102. h) Y. Kinoshita, T. Hasanobe, H. Murata, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 083518/1 i) R. Koepppe, N. S. Sariciftci, A. Buchtemann, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 181126/1 j) R. F. Bailey-Salzman, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 013508/1. k) X. Jiang, J. Dai, H. Wang, Y. Geng, D. Yan, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, 446, 329. l) M. Y. Chan, S. L. Lai, M. K. Fung, C. S. Lee, S. T. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 90, 023504/1. m) P. A. Troshin, R. Koepppe, A. S. Peregodov, S. M. Peregodova, M. Egginger, R. N. Lyubovskaya, N. S. Sariciftci, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 5363. n) A. G. F. Janssen, T. Riedl, S. Hamwi, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91, 073519/1.

⁷² a) V. Shrotriya, E. H.-E. Wu, G. Li, Y. Yao, Y. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 064104. b) K. Kawano, N. Ito, J. Nishimori, J. Sakai, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 88, 073514. c) A. Hadipour, B. de Boer, J. Wildeman, F. B. Kooistra, J. C. Hummelen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, P. W. M. Blom, *Adv. Func.*

o de ambos⁷⁴, uno de ellos dador y otro de tipo aceptor), equivalente a la conexión de dos o más células fotovoltaicas en serie. Cada una de las heterouniones está separada de la anterior por una capa intermedia de un conductor metálico (p. ej. Ag)^{73b} o inorgánico transparente (ZnO₂, TiO₂)^{72e,74} que facilita la recombinación de los electrones provenientes de una de las heterouniones a un lado y los huecos de la del otra situada en el lado opuesto.^{73a,b,75} Consecuentemente, se crea una célula fotovoltaica que posee un voltaje a circuito abierto (V_{oc}) correspondiente a la suma de los voltajes de cada una de las células por separado,^{75,76} mientras que la fotocorriente total a circuito cerrado (J_{sc}) es inferior a las células que la componen individualmente.^{73b} Las ftalocianinas como en los casos anteriores, han sido ampliamente usadas en este tipo de células solares en heterouniones moleculares con C₆₀ con eficiencias nada despreciables en torno al 2.5%;^{73b,74} sin embargo, la mayor eficiencia global que se ha logrado en este tipo de dispositivos ha sido descrita por *Kim et al.* con un valor máximo del 6.5% empleando las heterouniones P3HT/PCBM-C₇₁ y PCPDTBT/PCBM como semiconductores a ambos lados de una capa de TiO_n.^{72e}

Existen otros tipos de células fotovoltaicas que surgen por modificación de estas dos. Por ejemplo, a partir de las denominadas *tipo Grätzel* se han desarrollado células solares en las que el electrolito I⁻/I₃⁻ ha sido reemplazado por polímeros conjugados iónicos⁷⁷ o por moléculas cristal líquido.⁷⁸ Otro ejemplo, desarrollado como fusión de ambos tipos, lo conforman las llamadas heterouniones masivas híbridas (*hybrid bulk heterojunctions*) que incorporan nanocristales de semiconductores inorgánicos (CdSe, ZnO, TiO₂...) en forma de nanopartículas homogéneamente

Mater. **2006**, *16*, 1897. d) J. Gilot, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 143512. e) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Science* **2007**, *317*, 222.

⁷³ a) M. Hiramoto, M. Suezaki, M. Yokoyama, *Chem. Lett. (Jpn.)* **1990**, *19*, 327. b) A. Yakimov, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 1667. c) J. Xue, S. Uchida, B. P. Rand, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5757.

⁷⁴ a) G. Dennler, H.-J. Prall, R. Koeppe, M. Egginger, R. Autengruber, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 073502. b) A. G. F. Janssen, T. Riedl, S. Hamwi, H.-H. Johannes

⁷⁵ P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 3693.

⁷⁶ T. Taima, M. Chikamatsu, Y. Yoshida, K. Saito, K. Yase, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5412.

⁷⁷ a) J. K. Mwara, X. Zhao, H. Jiang, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6109. b) X. Yang, J. Loos, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1353. c) P. Taraneekar, Q. Qiao, H. Jiang, I. Ghiviriga, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8958.

⁷⁸ a) Q. Fan, B. McQuillin, D.D.C. Bradley, S. Whitelegg, A.B. Seddon, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *347*, 325. b) A.J. Breeze, Z. Schlesinger, S.A. Carter, P.J. Brock, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 12520. c) M.Y. Song, J.K. Kim, A.Y. Kim, *Synth. Met.* **2003**, *137*, 1387.

mezcladas a la matriz polimérica conjugada.⁷⁹ Finalmente, uno de los ejemplos más recientes ha sido descrito por Dayal y Burda.⁸⁰ En él se describen las propiedades de ftalocianinas aceptoras ancladas a “puntos cuánticos” (QD, *quantum dots*)⁸¹ formados por nanocristales de CdSe. En los estudios realizados se observa un fuerte acoplamiento electrónico entre las ftalocianinas y el semiconductor inorgánico así como actividad en procesos de transferencia de energía fotoinducida.

⁷⁹ a) N. C. Greenham, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17698. b) W. U. Huynh, X. Peng, A. P. Alivisatos, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 923. c) W. U. Huynh, J. J. Dittmer, A. P. Alivisatos, *Science* **2002**, *295*, 2425. d) B. Sun, E. Marx, N. Greenham, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 961. e) B. Sun, H. J. Snaith, A. S. Dhoot, S. Westenhoff, N. Greenham, *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 14941. f) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9505. g) W. J. E. Beek, M. M. Wienk, M. Kemerink, X. Yang, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10315. h) J. K. Mwaura, X. Zhao, H. Jiang, K. S. Schanze, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6109. i) P. M. Sirimanne, E. V. A. Premalal, P. K. D. D. P. Pitigala, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2006**, *90*, 1673. j) E. M. J. Johansson, P. G. Karlsson, M. Hedlund, D. Ryan, H. Siegbahn, H. Rensmo, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2071.

⁸⁰ a) S. Dayal, Y. B. Lou, A. C. S. Samia, J. Berlin, M. E. Kenney, C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13974. b) S. Dayal, C. Burda, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7977.

⁸¹ Para ver una definición y conocer las propiedades optoelectrónicas de estos semiconductores nanocristalinos inorgánicos ver: a) M. Shim, P. Guyot-Sionnest, *Nature* **2000**, *407*, 981. b) C. Wang, M. Shim, P. Guyot-Sionnest, *Science* **2001**, *291*, 2390. c) S. Bandyopadhyay, A. E. Miller (2001), *Electrochemical self-assembled ordered nanostructure arrays: quantum dots, dashes and wires*, Handbook of advanced Electronic and Photonic Materials and Devices, vol 6. d) T. J. Bukowski, J. H. Simmons, *Critical Rev. In Solid State and Mater. Sciences*, **2002**, *27*, 119. e) W. E. Buhro, V. L. Colvin, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 138. f) R. D. Schaller, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 186601. g) E. H. Sargent, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 515. h) R. Bratschitsch, A. Leitenstorfer, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 855. i) A. Martí, N. López, E. Antolín, E. Canovas, C. Stanley, C. Farmer, L. Cuadra, A. Luque, *Thin Solid Films* **2006**, *511*, 638.

Antecedentes en nuestro Grupo

Objetivos

Antecedentes Inmediatos

Nuestro grupo de investigación ha dirigido su interés a la preparación y estudio de ftalocianinas y análogos como Materiales Moleculares. Con este objetivo, se ha sintetizado una amplia variedad de ftalocianinas simétricas y asimétricas, muchas de las cuales han demostrado interesantes propiedades conductoras y ópticas no lineales.

Recientemente, una de las líneas de investigación más atractivas se ha dedicado a la preparación de polímeros de tipo *doble cable* portadores de unidades ftalocianina para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Se han estudiado sus propiedades fotofísicas y electroquímicas, y en algunos casos se ha determinado su eficiencia en células solares.^{82b}

Concretamente, se han preparado copolímeros en los que uno de los precursores poliméricos es portador de unidades ftalocianina. Así, se han sintetizado copolímeros derivados de poli(norborneno) que presentan subunidades de ftalocianina y de C₆₀ fullereno (*Figura 18a*).^{82b} Sistemas poliméricos que se prepararon por *ring-opening metathesis polymerization* (*polimerización por apertura de anillo y reacción de metátesis*). Sin embargo, las eficiencias de conversión de estos sistemas no han aumentado cuando han sido aplicados en dispositivos fotovoltaicos al compararlas a las eficiencias de otros sistemas moleculares de Pc-C₆₀, preparados anteriormente en nuestro grupo de investigación. Por otra parte, se ha accedido a un sistema de politiofeno (PT) que lleva subunidades de ftalocianina como aceptor de electrones. La polimerización se llevó a cabo por acoplamiento oxidativo. Destacar que en este caso la ftalocianina actúa además, como antena fotosensibilizando al PT (*Figura 18b*).^{82a}

⁸² a) M. V. Martínez-Díaz, S. Esperanza, A. de la Escosura M. Catellani, S. Yunus, S. Luzzati, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8475. b) A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, T. Torres, R. H. Grubbs, D. M. Guldi, H. Neugebauer, C. Winder, M. Drees, N. S. Sariciftci, *Chemistry: An Asian Journal* **2006**, *1*, 148.

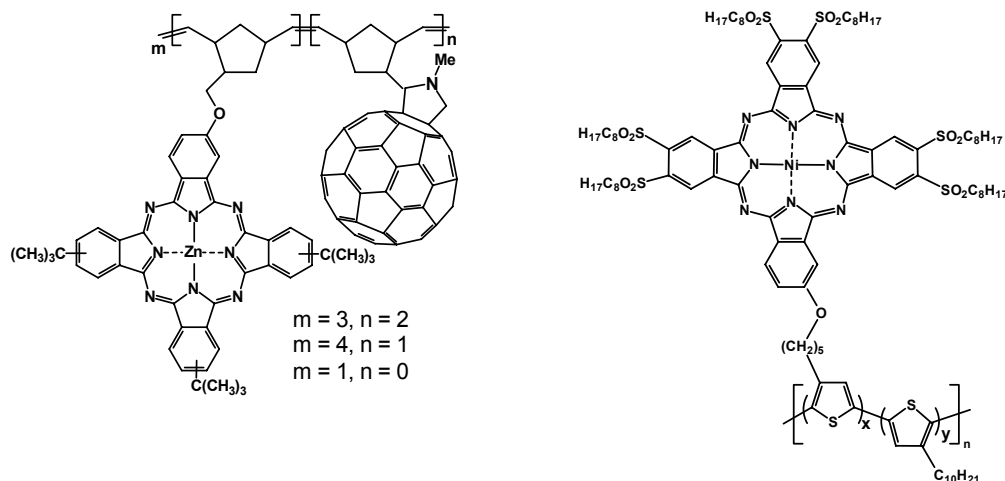


Figura 18. Estructura de derivados poliméricos de a) poli(norborneno) y b) poli(tiofeno), portadores de unidades ftalocianina.

Nuestro grupo ha desarrollado también un amplio trabajo en el diseño, síntesis y estudio de sistemas foto y electroactivos basados en ftalocianinas. El principal objetivo de este proyecto ha sido explotar las formidables propiedades fotofísicas de las ftalocianinas en los procesos de transferencia electrónica fotoinducida. De acuerdo con esta premisa, se han sintetizado díadas o tríadas de ftalocianinas unidas a un importante número de unidades foto y electroactivas como complejos de rutenio tris(bipiridina),⁸³ ferroceno⁸⁴ (Figura 19), subftalocianina,⁸⁵ porfirina,⁸⁶ perilenbisimida⁸⁷ o en nanotubos de carbono de pared simple (SWNT).⁸⁸

⁸³ A. González, P. Vázquez, T. Torres, D.M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8635.

⁸⁴ a) A. González, P. Vázquez, T. Torres, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 3263. b) A. González, P. Vázquez, T. Torres, *J. Organometallic Chem.* **2001**, 637-639, 751. c) A. González, C.G. Claessens, G. Martín, I. Ledoux, P. Vázquez, J. Zyss, F. Agulló-López, T. Torres, *Synth. Met.* **2003**, 137, 1487.

⁸⁵ D. González-Rodríguez, C. G. Claessens, T. Torres, S. Liu, L. Echegoyen, N. Vila, S. Nonell, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3881.

⁸⁶ A. R. M. Soares, M. V. Martínez-Díaz, A. Bruckner, A. M. V. M. Pereira, J. P. C. Tomé, C. M. A. Alonso, M. A. F. Faustino, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, T. Torres, D. M. Guldi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1557.

⁸⁷ a) M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, C. Atienza-Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15145. b) Á. J. Jiménez, F. Spänig, M. S. Rodríguez-Morgade, K. Ohkubo, S. Kukuzumi, D. M. Guldi, T. Torres, *Org. Lett.* **2007**, 9, 2481.

⁸⁸ a) B. Ballesteros, S. Campidelli, G. de la Torre, C. Ehli, D. M. Guldi, M. Prato, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2950 b) B. Ballesteros, G. de la Torre, C. Ehli, G. M. Aminur, Arman, F. Agulló-Rueda, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5061.

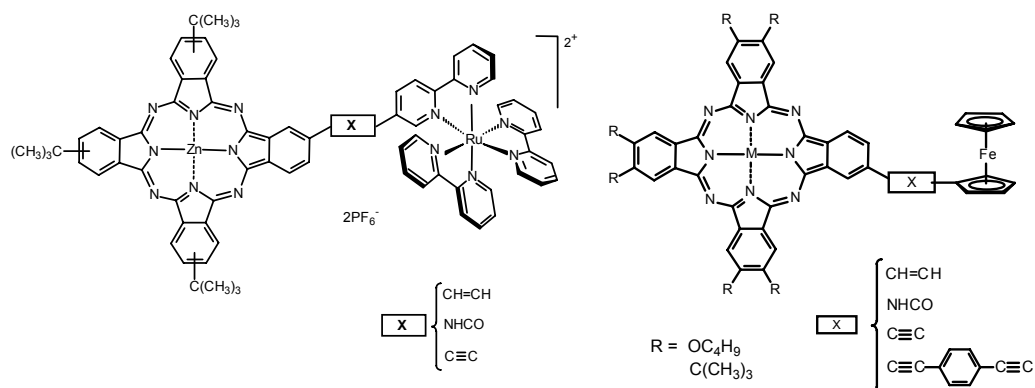


Figura 19. Díadas ZnPc-Ru(biPy)₃ (izquierda) y ZnPc-Fc (derecha) unidas a través de diferentes conectores.

De estos sistemas los más interesantes han sido díadas de ftalocianina acopladas a fullereno C₆₀.⁸⁹ Estos sistemas exhiben propiedades fotofísicas intramoleculares, que en algunos casos presentan estados con tiempos de separación de carga muy largos,^{89d,e} demostrando su aplicabilidad en dispositivos fotovoltaicos^{71f} (Figura 20).

El estudio de las propiedades fotofísicas y electroquímicas se ha correlacionado también con el tipo de conector que separa ambas unidades y del que dependen, en parte, estas propiedades. Se han utilizado dos tipos de separadores, el primer tipo lo forman conectores covalentes de diferente naturaleza^{90b} (Figura 20). En el segundo tipo, ambas unidades se han conectado de manera supramolecular a través de una interacción de enlace de hidrógeno^{89c,d,h} (Figura 21). En ambos casos el objetivo es aumentar el tiempo de separación de carga variando la naturaleza y longitud del conector así como la geometría relativa dador-aceptor con el fin de retardar la recombinación de carga.

⁸⁹ a) A. Sastre, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Doan, B.J. Schwartz, F. Wudl, L. Echegoyen, J. Rivera, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1807. b) A. Gouloumis, S.-G. Liu, A. Sastre, P. Vázquez, L. Echegoyen, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3600. c) M.V. Martínez-Díaz, N.S. Fewder, M.S. Rodríguez-Morgade, M. Gómez-López, F. Diederich, L. Echegoyen, J.F. Stoddart, T. Torres, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2095. d) D.M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 2056. e) D.M. Guldi, J. Ramey, M.V. Martínez-Díaz, A. de la Escosura, T. Torres, T. Da Ros, M. Prato, *Chem. Commun.* **2002**, 2774. f) D. M. Guldi, I. Zilberman, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 18485. g) D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Georgakilas, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5811. h) J. L. Sessler, J. Jayawickramarajah, A. Gouloumis, T. Torres, D.M. Guldi, S. Maldonado, K.J. Stevenson, *Chem. Comm.* **2005**, 1892. i) B. Ballesteros, G. de la Torre, T. Torres, L. G. Hug, G. M. Aminur Rahman, D. M. Guldi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2097. j) J. J. Doyle, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. A. McGovern, J. M. Kelly, T. Torres, J. W. Blau, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *428*, 307.

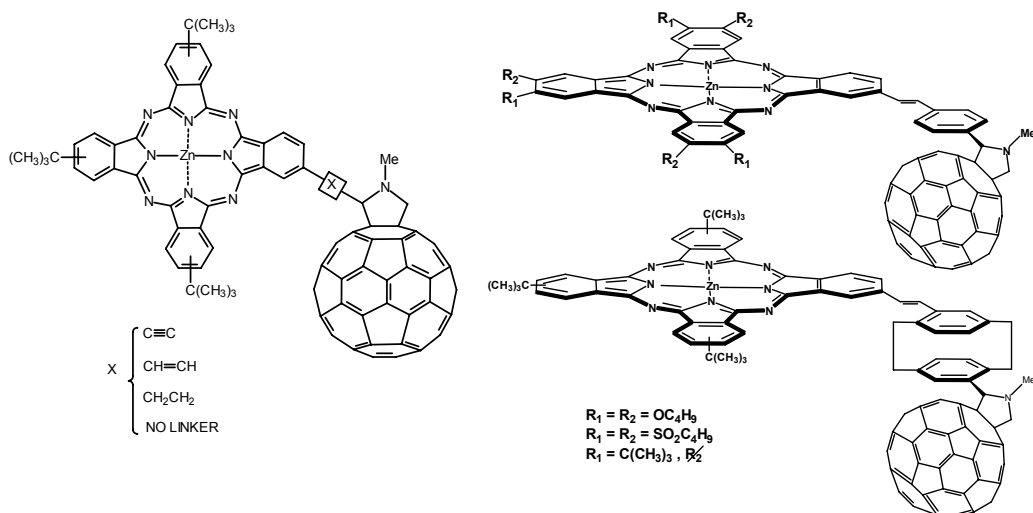


Figura 20. Representación de diadas ZnPc- C_{60} unidas covalentemente a través de diferentes conectores.

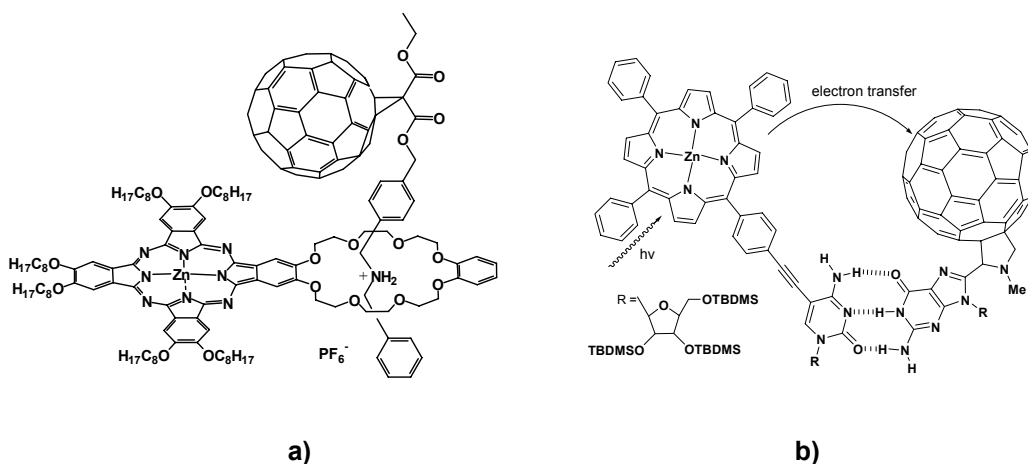


Figura 21. a) Diada ZnPc- C_{60} ensamblada mediante enlace de hidrógeno. b) Diada ZnP- C_{60} ensamblada mediante enlaces de hidrógeno múltiples de tipo Watson-Creek.

En otros casos, si otra unidad de dador o aceptor se incorpora al sistema, (sistema multicomponente) se consiguen obtener tiempos de separación de carga más elevados.⁹⁰ En este contexto, nuestro grupo ha preparado tres tipos de sistemas

⁹⁰ a) A. Gouloumis, A. de la Escosura, P. Vázquez, T. Torres, D.M. Guldi, H. Neugebauer, C. Winder, M. Drees, N. S. Sarciftci, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5187. b) Maurizio Quintiliani, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, **2007** c) L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro, S. Fukuzumi, Á. Sastre-Santos, *Org. Lett* **2007**, *9*, 3441.

multicomponente y se han estudiado las propiedades fotofísicas y electroquímicas. De forma similar que en los casos anteriores, se han empleado tanto la aproximación supramolecular hacia una tríada que consta de dos unidades dadoras y una aceptora^{89e} (Figura 22), como la aproximación covalente en la que dos unidades aceptoras y una dadora^{90a} (Figura 23a) o dos unidades dadoras y dos aceptoras^{90b} (Figura 23b) conforman una tríada y una tétrada respectivamente.

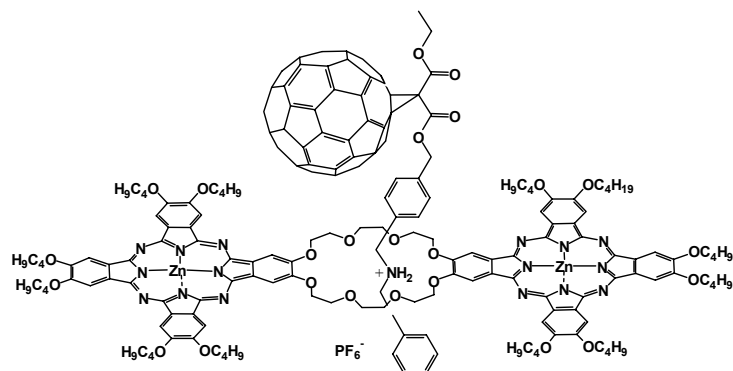


Figura 22. Tríada supramolecular $(\text{ZnPc})_2\text{-C}_{60}$.

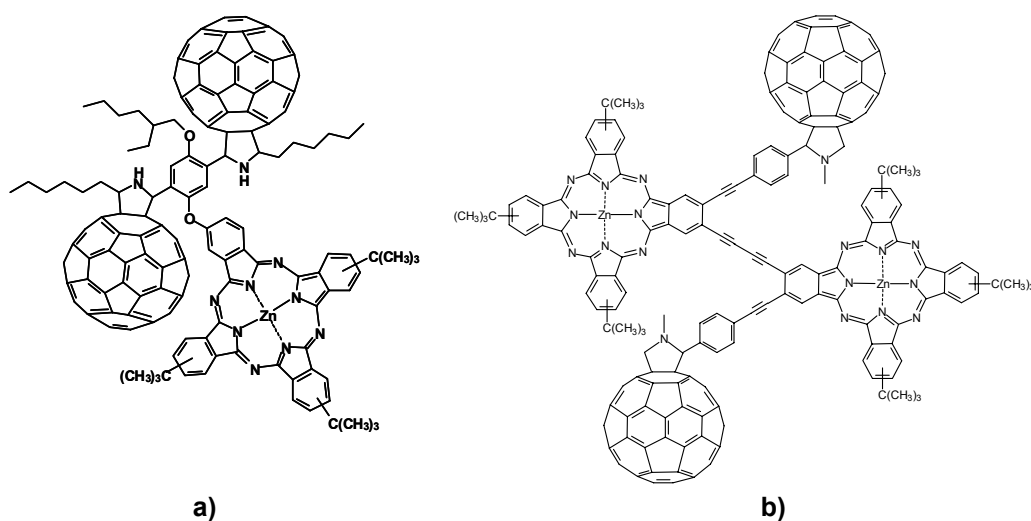


Figura 23. Sistemas multicomponente $\text{ZnPc}-(\text{C}_{60})_2$ (a) y $(\text{ZnPc}-\text{C}_{60})_2$ (b).

Otra de las líneas de investigación que nuestro grupo está contribuyendo a desarrollar consiste en la síntesis de nuevos colorantes derivados de ftalocianinas como fotosensibilizadores para células fotovoltaicas híbridas DSSC (*Dye-Sensitized*

Solar Cells) o células Grätzel. Esta clase de colorantes reúnen características óptimas para este tipo de aplicaciones, como máximos de absorción en torno al máximo de emisión del espectro solar (banda Q), agregación disminuida con motivo de sus geometrías así como altas solubilidades. Más específicamente, se han obtenido ftalocianinas de Ti(IV)^{91a} y Ru(II),^{91b} portadoras en posición apical de grupos 3-carboxicategol y 4-carboxipiridina, respectivamente (*Figura 24.*).

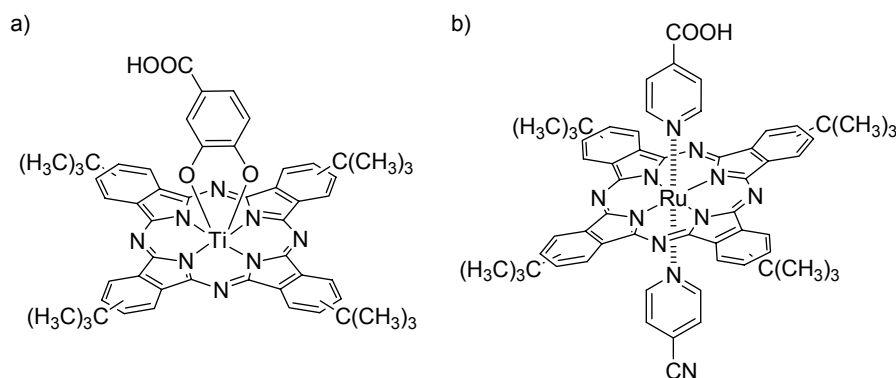


Figura 24. Colorantes ftalocianínicos de a) Ti(IV) y b) Ru(II) sintetizados para DSSCs

⁹¹ a) E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, S. A. Haque, T. Torres, J. R. Durrant, *Chem. Comm.* **2004**, 2112.
 b) A. Morandeira, I. López-Duarte, M. V. Martínez-Díaz, B. O'Regan, C. Shuttle, N. A. Haji-Zainulabidin, T. Torres, J. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9250.

Objetivos

Los objetivos principales de la presente tesis se centran en la síntesis de sistemas complejos poseedores de unidades ftalocianina, así como el estudio de sus propiedades optoelectrónicas. Para ello, se pretende sintetizar y estudiar derivados de tipo oligo y polimérico para ser aplicados en sistemas fotovoltaicos, así como sistemas multicomponente de tipo dador-aceptor. Por otra parte, se sintetizarán ftalocianinas adecuadamente sustituidas para ser incorporadas en dispositivos fotovoltaicos híbridos.

De forma más concreta, los objetivos se describen a continuación:

1) Síntesis de oligómeros y polímeros derivados de poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV), sustituidos por ftalocianinas. Estudio de sus propiedades fotofísicas y electroquímicas

El primer objetivo de esta tesis consiste en la síntesis y estudio de las propiedades fotofísicas y electroquímicas de oligómeros y polímeros derivados de PPV portadores de ftalocianinas (de tipo *doble cable*). Se estudiará el comportamiento de la ftalocianina en procesos de transferencia electrónica y/o energía frente a oligo/polímeros con diferente carácter dador o aceptor. La síntesis de los derivados sustituidos se abordará empleando dos aproximaciones sintéticas:

a) Polimerización de ftalocianinas convenientemente sustituidas como precursores de polímeros de poli(*p*-fenilenvinileno)

En la primera aproximación se llevará a cabo la síntesis y caracterización de ftalocianinas sustituidas por grupos diclorometilo (*Figura 25*) y diformilo como precursores poliméricos. En una segunda etapa, estos compuestos se someterán a procesos de homo o copolimerización mediante reacciones de Gilch, Knoevenagel y Horner-Emmons (*Figura 26*).

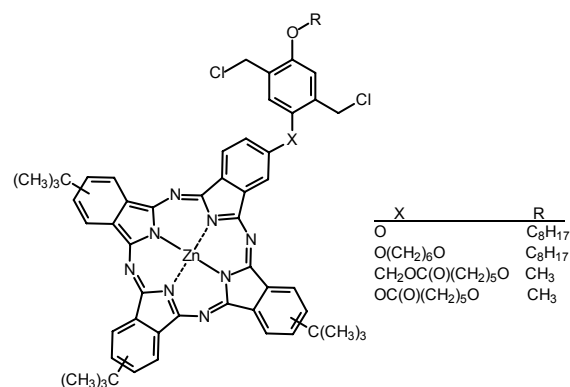


Figura 25. Precursores poliméricos sintetizados de ftalocianina, portadoras de grupos diclorometilo para ser polimerizados por reacciones de Gilch.

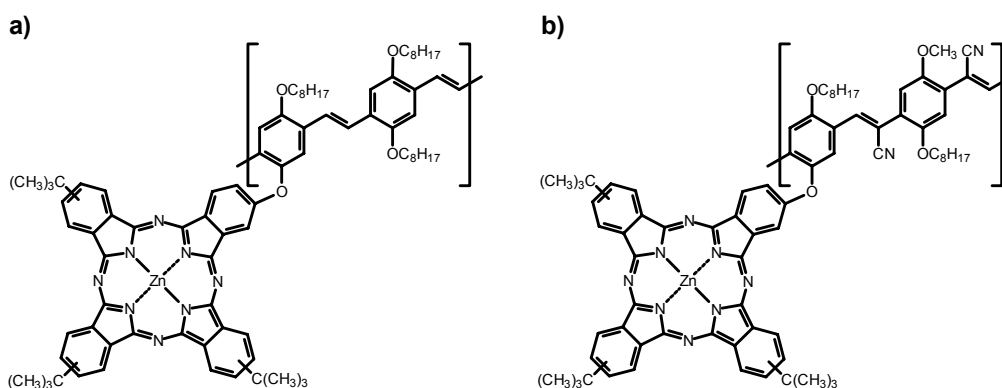


Figura 26. Polímeros y oligómeros de PPV portadores de unidades ftalocianina sintetizados por reacciones de Wadsworth-Horner-Emmons (a) y Knoevenagel (b).

b) Síntesis de polímeros de poli(*p*-fenilenvinileno) funcionalizados y posterior incorporación de ftalocianinas.

La segunda aproximación implica la síntesis de polímeros de PPV convenientemente funcionalizados, a los que en una segunda etapa se incorporarán de manera lateral y mediante uniones covalentes macrociclos ftalocianínicos (Figura 27).

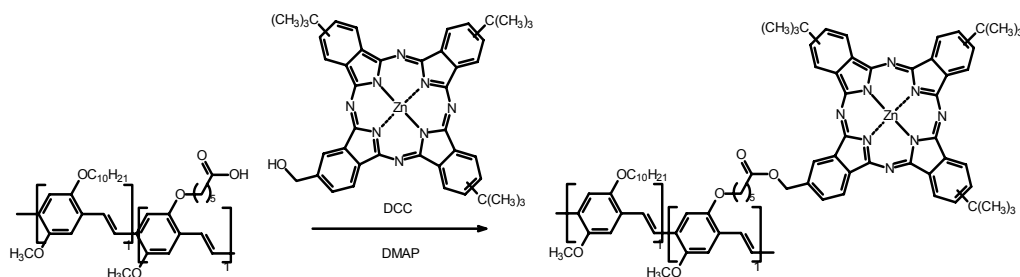


Figura 27. Síntesis de un derivado de PPV mediante polimerización y posterior anclaje de ftalocianinas.

2) Preparación de sistemas multicomponente ftalocianina-oligo(*p*-fenilenvinileno)-[60]fullereno y ftalocianina-porfirina-[60]fullereno

Las moléculas de fullereno C_{60} habitualmente se han empleado como el componente aceptor en sistemas foto y electroactivos dador/aceptor, debido a sus excepcionales propiedades redox y estructurales. A su vez, entre las unidades dadoras más destacadas, se encuentran las ftalocianinas y porfirinas por la capacidad de fotosensibilización de estas moléculas. Como segundo objetivo de esta tesis, se prepararán sistemas multicomponente con el fin de estudiar sus propiedades fotofísicas en procesos de transferencia electrónica fotoinducida.

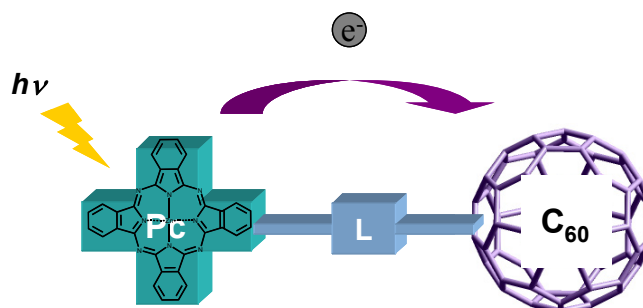


Figura 28. Representación de la transferencia electrónica en sistemas $Pc-C_{60}$

a) Síntesis de una tríada de ftalocianina-oligo(*p*-fenilenvinileno)-[60]fullereno

Además del tipo de entidad dadora y aceptora, es importante destacar el papel del conector que las une y que en parte, condiciona el modo y la magnitud con que

ocurren los procesos de transferencia electrónica y/o de energía. Con este fin, se sintetizará el sistema ftalocianina- C_{60} conectado a través de un separador derivado de oligo(*p*-fenilenvinileno) (Figura 29).

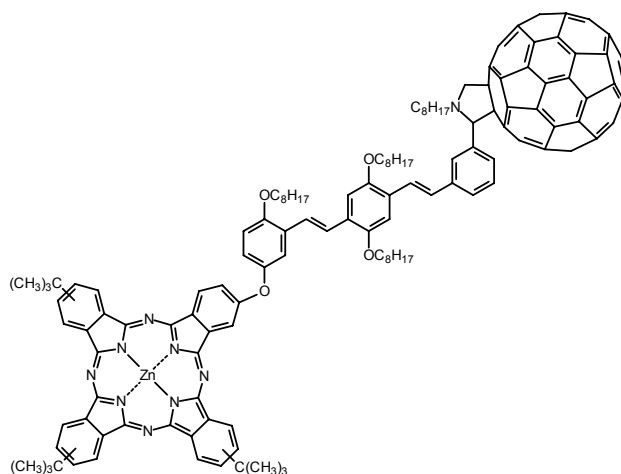


Figura 29. Tríada mixta ZnPc-o(PPV)- C_{60} .

Del mismo modo, se sintetizará un modelo referencia sin ninguna unidad aceptora (Figura 30, a) y un modelo más simple sin el citado conector, que incorpore ambas unidades fotoactivas (Figura 30, b).

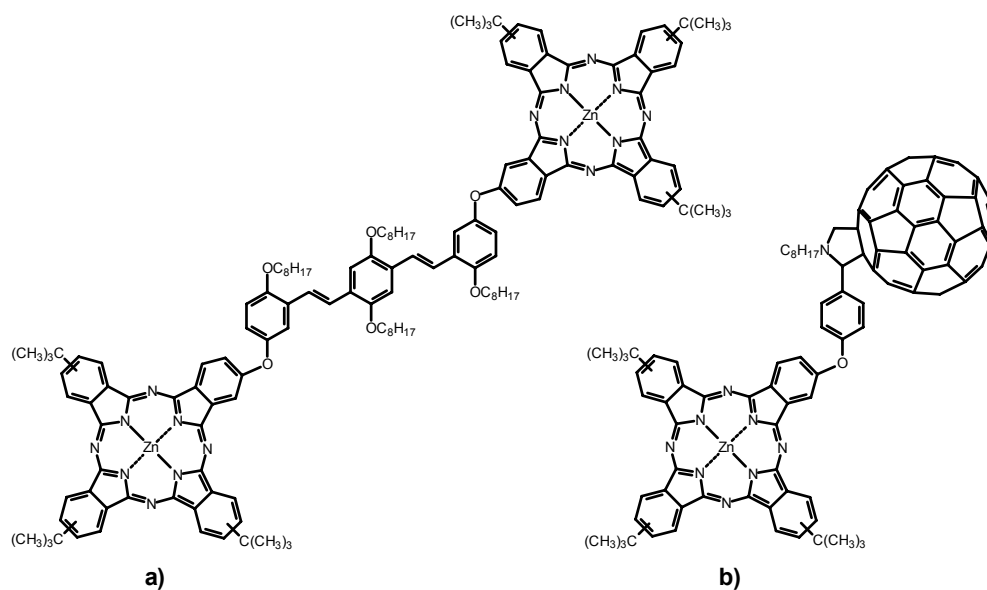


Figura 30. Modelos de referencia. a) Tríada ZnPc-(oPPV)-ZnPc y b) Díada ZnPc- C_{60} .

b) Síntesis de tríadas y péntadas ftalocianina-porfirina-[60]fullereno.

De manera similar, se prepararán sistemas flexibles triples y quíntuples no lineales porfirina- C_{60} -ftalocianina, para ser estudiados en procesos de transferencia electrónica fotoinducida en cascada o “*multi-step*” entre las diferentes unidades que los componen (Figura 31).

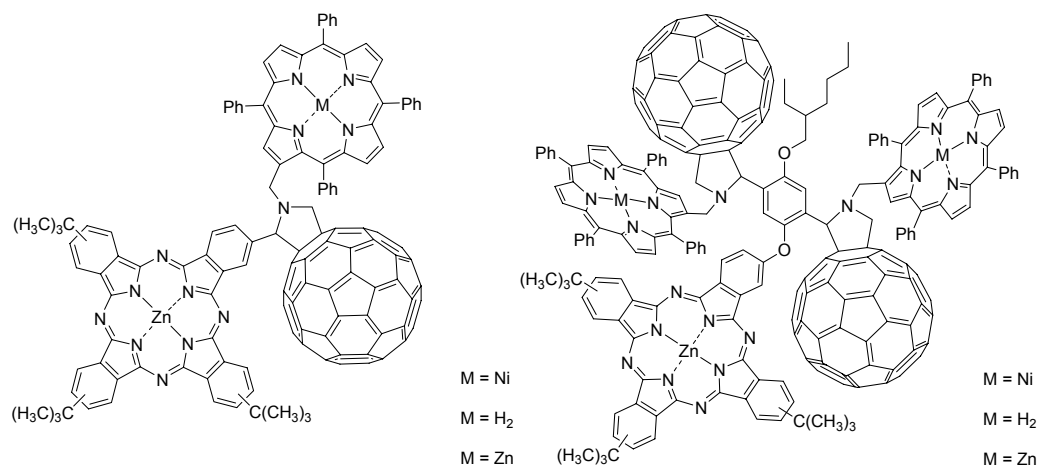


Figura 31. Serie de tríadas $P-C_{60}$ -ZnPc (izquierda) y péntadas $(P-C_{60})_2$ -ZnPc (derecha).

3. Síntesis de carboxiftalocianinas como fotosensibilizadores en células fotovoltaicas híbridas

Finalmente, se prepararán y estudiarán ftalocianinas portadoras de grupos funcionales de tipo ácido carboxílico (Figura 32) con aplicabilidad en células solares híbridas (o Grätzel).

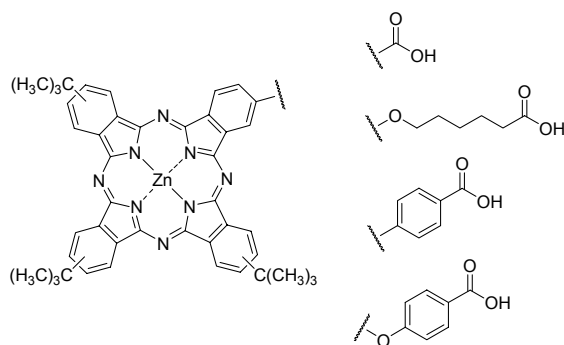


Figura 32. Ftalocianinas sintetizadas funcionalizadas con grupos ácido carboxílico.

El diferente patrón de separación entre el grupo funcional y al macrociclo ftalocianina modifica la distancia, geometría y disposición espacial de la ftalocianina respecto al semiconductor inorgánico fotosensibilizado. Esta aproximación podría alterar o modificar el acoplamiento y por tanto las eficiencias de conversión de energía lumínica. El patrón de separación puede modificar de igual manera las propiedades aditivas o sinérgicas de otro tipo de “materiales multifuncionales” como organogeles e imanes moleculares, estableciéndose una relación estructura-propiedad.

Capítulo 1

Síntesis de Polímeros Derivados de Poli(*p*-fenilenvinileno) Funcionalizados con Unidades de Ftalocianina

- 1.1. Introducción
- 1.2. Aproximación a la síntesis de polímeros de PPV por reacción de Gilch a partir de ftalocianinas convenientemente sustituidas
- 1.3. Síntesis de copolímeros de PPV por reacciones de Horner-Wadsworth-emmons y Knoevenagel a partir de ftalocianinas convenientemente sustituidas
- 1.4. Síntesis de copolímeros de PPV y posterior funcionalización con ftalocianinas
- 1.5. Estudio de las propiedades electroquímicas de los oligómeros de PPV sintetizados.
- 1.6. Estudio de las propiedades físicas de los derivados oligo y poliméricos de PPV funcionalizados con ftalocianinas
- 1.7. Resumen y Conclusiones
- 1.8. Parte Experimental

1.1 Introducción

Polímeros conjugados

Los científicos Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa y Alan G. MacDiarmid fueron galardonados en el año 2000 con el Premio Nóbel en Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores. Premio debido al excelente trabajo realizado por estos científicos en el estudio de la conductividad de materiales aislantes que se transformaban en materiales conductores después de ser dopados.¹ Por ejemplo el poli(acetileno) (PA) dopado químicamente presenta una conductividad 10^9 veces mayor que el polímero original, siendo la conductividad más alta alcanzada en ningún polímero descrito hasta el momento. Este descubrimiento abrió las puertas al campo de la *electrónica plástica*, y desde entonces se han preparado diferentes tipos de polímeros conductores.

La propiedad fundamental de los polímeros conjugados es el sistema π -conjugado extendido, consecuencia de la alternancia de enlaces dobles y sencillos a lo largo del esqueleto molecular. Sin embargo, la conjugación electrónica no es el único factor que debe cumplirse para que un polímero sea un material conductor. El material plástico necesita ser modificado mediante la inyección de transportadores de carga (p. ej. electrones y huecos) al polímero. Estos transportadores de carga se pueden generar mediante una amplia variedad de procesos tales como la estimulación eléctrica, la fotoexcitación o el dopado eléctrico. El transporte de carga se basa en un mecanismo conocido como “*hopping*” consistente en el movimiento de los transportadores de carga a lo largo de la cadena polimérica conjugada (*intrachain hopping*) o saltando entre los fragmentos conjugados de diferentes cadenas poliméricas (*interchain hopping*). Esta última posibilidad limita la movilidad de los transportadores de carga.

¹ a) J. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 579. b) C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 1098.

Propiedades electrónicas de los polímeros conjugados

Las propiedades electrónicas de un material polimérico están determinadas por su estructura electrónica, la cual se puede describir utilizando la Teoría de Orbitales Moleculares.² Según esta teoría, el solapamiento de orbitales p_z adyacentes, similares en tamaño y energía a lo largo de una gran superficie repetitiva, genera una elevada deslocalización electrónica por orbitales moleculares, similares en conjunto, a continuos energéticos. El solapamiento enlazante de estos orbitales p_z da lugar a una serie de estados electrónicos moleculares ocupados referibles a una *banda de valencia* (BV) mientras que el solapamiento antienlazante de estos mismos orbitales genera otro estado electrónico molecular de orbitales moleculares desocupados equivalentes a una *banda de conducción* (BC). La diferencia energética entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO) se denomina *band gap* (E_g) (*Figura 33*). La magnitud de esta diferencia determina las propiedades electrónicas y ópticas del material. En polímeros conjugados la E_g varía entre 0.5 eV y 4.0 eV. Esta separación energética se puede modificar mediante dopado oxidante o reductor, pudiendo transformar los polímeros en semiconductores ($E_g \approx 2$ eV) o conductores (0 eV), o también se puede modular por una modificación adecuada de la estructura química del polímero.

Propiedades Ópticas de los Polímeros Conjugados

Entre las propiedades ópticas de numerosos polímeros conjugados destacan la electroluminiscencia (EL) y la fotoluminiscencia (PL).³ La electroluminiscencia se puede definir como la conversión de energía eléctrica en energía lumínica, y la fotoluminiscencia (PL) como la transformación de luz ultravioleta en luz visible. El fenómeno electroluminiscente consiste en la inyección de electrones y huecos en el polímero, cuando se le somete a un campo eléctrico generado por dos electrodos situados en lados opuestos de la capa de material polimérico. La inyección de electrones desde el cátodo al LUMO y la inyección de huecos al HOMO desde el ánodo, produce la formación en el polímero de polarones negativos y positivos, respectivamente. Las cargas resultantes migran a través del entramado polimérico bajo la influencia del campo eléctrico aplicado, que al recombinarse dan lugar a la formación de un excitón. El decaimiento radiativo del excitón al estado fundamental desprende energía en forma de luz (*Figura 33*).

² *Inorganic Chemistry 2nd Edition* (Ed.: D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford.), Oxford University Press 1994, pp. 91.

³ R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 397, 121.

Por otra parte, cuando un fotón de energía adecuada promueve un electrón desde el estado fundamental en la *banda de valencia* a un estado excitado en la *banda de conducción* de un polímero fluorescente, se genera un estado energético excitado singlete. El exceso de energía vibracional se puede perder por colisiones intermoleculares en forma de calor (no radiativa) a un estado vibracional de menor energía. El electrón excitado puede volver al estado fundamental de forma radiativa emitiendo luz de mayor longitud de onda apareciendo el denominado fenómeno fotoluminiscente (Figura 33)

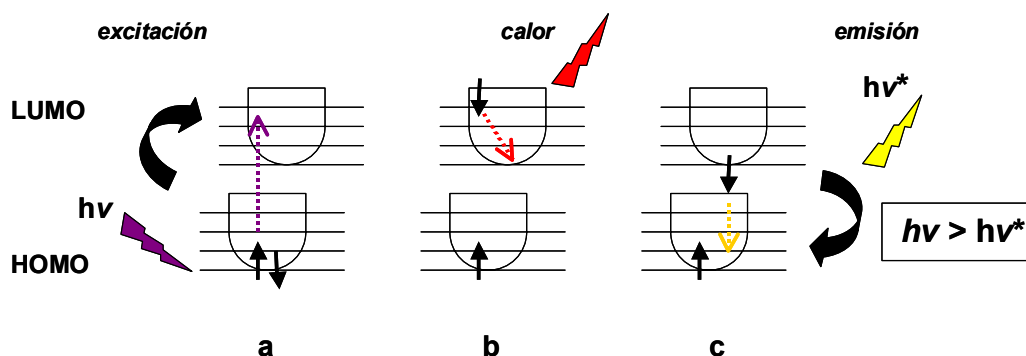


Figura 33. Representación esquemática del fenómeno fotoluminiscente: a) excitación, b) decaimiento no radiativo y c) emisión fluorescente.

El fenómeno de la EL se observó por primera vez en polímeros conjugados en 1990⁴, utilizando poli(*p*-fenilenvinileno) PPV, como monocapa semiconductora entre dos electrodos. A partir de este momento, este tipo de investigación se ha desarrollado rápidamente, permitiendo la obtención de dispositivos electroluminiscentes prototipo que cumplen los requerimientos realistas de las aplicaciones industriales.

⁴ J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, 347, 539.

Polímeros conjugados de tipo poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV)

En 1990, Jeremy Burroughes, Andrew Holmes, Richard Friend y Dona Bradley (conocidos como *grupo de Cambridge*) describieron por primera vez la fabricación de un diodo emisor de luz empleando un polímero de PPV.⁴ El dispositivo emitía una elevada fluorescencia de coloración amarillo-verdosa y una razonable movilidad electrónica lo que podía hacer prever sus posibles aplicaciones en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos (convertidores o transductores de energía eléctrica en energía luminosa y viceversa). Posteriormente, el grupo de Cambridge patentó su descubrimiento y fundó la compañía "Cambridge Display Technology (CDT)".⁵

Los polímeros de PPV poseen una alternancia de enlaces dobles y sencillos a lo largo de anillos fenilo unidos entre sí a través de posiciones *para* por conectores de tipo vinilo (*Figura 34*).

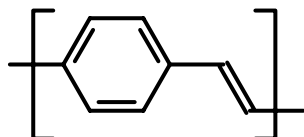


Figura 34. Estructura química de la unidad repetitiva más sencilla de un PPV.

El polímero básico no sustituido posee un valor de E_g de 2.5 eV y exhibe una luminiscencia amarillo verdosa.⁴ El color de emisión del polímero depende de la composición química y de su estructura. La modificación de estos parámetros ha permitido obtener polímeros emisores de luz en un amplio rango de longitudes de onda, que van desde el rojo lejano (800 nm) al violeta (400 nm), con intensidades de emisión máximas en la zona del verde, superior a los 11 lm/W. Esto significa que se puede obtener cualquier color de emisión dentro del espectro visible.

⁵ <http://www.cdtttd.co.uk>

Síntesis de PPVs

Los polímeros de PPV son compuestos muy insolubles en los disolventes orgánicos tradicionales y consecuentemente, muy difíciles de procesar mediante técnicas en disolución. La procesabilidad sin embargo, es esencial para poder incorporar estos materiales en cualquier tipo de dispositivo. Inicialmente, la síntesis de estos materiales estaba limitada a la preparación de polímeros de bajo peso molecular y de baja solubilidad. Este hecho ha sido la causa principal del desconocimiento de detalles estructurales, así como del tamaño y distribución de pesos moleculares por técnicas en disolución (RMN de alta resolución o la Cromatografía por Permeación sobre Geles, GPC).

En los últimos tiempos, la preparación de polímeros de PPV tiene como objetivo la obtención de compuestos solubles, tanto desde la perspectiva de los métodos de polimerización en disolución y su optimización, como desde el procesado y las técnicas de caracterización. La incorporación de cadenas alquílicas u oxialquílicas laterales al anillo aromático central se ha demostrado que incrementa la solubilidad y procesabilidad de sus derivados.⁶

Desde un punto de vista sintético, son sólo dos las principales aproximaciones para la preparación de PPVs y derivados:

1) Polimerizaciones que, simultáneamente a la formación y elongación de las cadenas poliméricas, generan el esqueleto molecular conjugado:

a) Policondensaciones en medio básico:

Dentro de este grupo se han utilizado reacciones de Wittig^{7a,e} y Horner-Emmons^{7b-d,f,j} o Knoevenagel.⁸

⁶ D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 58, 1982.

⁷ a) G. Drefahl, R. Kuehmstedt, H. Oswald, H.-H. Hörhold, *Macromol. Chem.* **1970**, 131, 89. b) H.-H. Hörhold, J. Opfermann, *Makromol. Chem.* **1970**, 131, 105. c) H.-H. Hörhold, *Z. Chem.* **1972**, 12, 41. d) H.-H. Hörhold, M. Helbig, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1987**, 12, 229. e) Z. Zang, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1995**, 28, 6151. f) H. Rost, S. Pfeiffer, A. Teuschel, H.-H. Hörhold, *Synth. Met.* **1997**, 84, 269. g) S. Pfeiffer, H.-H. Hörhold, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1870. h) D. A. M. Egbe, C. P. Roll, E. Birckner, U.-W. Grummt, R. Stockmann, E. Klemm, *Macromolecules* **2002**, 35, 3825. i) Y. Suzuki, K. Hashimoto, K. Tajima, *Macromolecules* **2007**, 40, 6520. j) P. J. Lynch, L. O'Neil, D. Bradley, H. J. Byrne, M. McNamara, *Macromolecules* **2007**, 40, 7895.

⁸ a) N. C. Greenham, S. C. Moratti, D. D. C. Bradley, R. C. Friend, A. B. Holmes, *Nature*, **1993**, 365, 628. b) V. Boucard, *Macromolecules* **2001**, 34, 4308. c) J.-F. Morin, N. Drolet, Y. Tao, M. Leclerc, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4619. d) P. Teranekar, M. Abdulbaki, R. Krishnamoorti, S. Phanichphant, P. Waenkaew, D. Patton, T. Fulghum, R. Advicula, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3848.

b) Reacciones catalizadas por metales de transición:

Reacciones de tipo acoplamiento de McMurray,⁹ Heck,¹⁰ Stille¹¹ y Suzuki,¹² aunque de forma menos frecuente que las anteriores.

c) Electropolimerizaciones:¹³

Esta opción ofrece la posibilidad de usar diferentes tipos de monómeros.

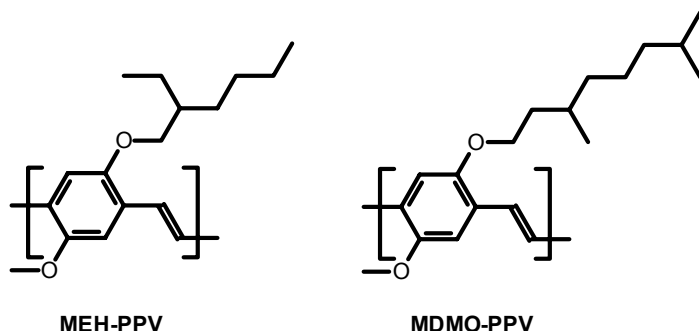


Figura 35. Estructuras químicas de los polímeros MEH-PPV y MDMO-PPV.

Todas estas rutas sintéticas conducen a materiales insolubles e infusibles¹⁴ a excepción de que estén sustituidos lateralmente por largas cadenas que aporten solubilidad. Por ejemplo, los derivados poli(2-metoxi-5(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno) (MEH-PPV)^{15a,b} y poli(2-metoxi-5-(3',7'-dimetiloxiloxi)-1,4-fenilenvinileno) (MDMO-PPV),^{15c} (Figura 35) son solubles en la forma conjugada, lo

⁹ a) M. Rehan, A.-D. Schlüter, *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **1990**, 11, 375. b) V. Stalmach, H. Kolsharm, I. Brehm, M. Meier, *Liebigs Ann.* **1996**, 1449.

¹⁰ a) A. Greiner, W. Hitz, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, 9, 581. b) H. Okawa, T. Wada, H. Sasabe, *Synth. Met.* **1997**, 84, 265. c) J. A. Mikroyannidis, *Macromolecules* **2002**, 35, 9289. d) J. A. Mikroyannidis, I. K. Spiliopoulos, T. S. Kasimis, A. P. Kulkarni, S. A. Jenekhe, *Macromolecules* **2003**, 36, 9295.

¹¹ a) Z. Bao, W. K. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12426. b) F. Babudri, S. R. Ciego, G. M. Farinola, F. Naso, A. Bolognesi, W. Porzio, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 905.

¹² F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1531. b) R. H. Friend, G. J. Denton, J. J. M. Halls, *Synth. Met.* **1997**, 84, 463.

¹³ a) H. Nishihara, M. Tateishi, K. Armaki, T. Ohsawa, O. Kimura, *Chem. Lett.* **1987**, 539. b) W.-P. Chang, W.-T. Whang, P. W. Lin, *Polymer* **1996**, 37, 1513. c) d) T.-H. Kim, S.-M. Park, *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 1461 y referencias allí citadas.

¹⁴ a) M. Rehan, A.-D. Schülter, *Chem. Lett.* **1987**, 11, 375. b) W. Heitz, W. Brüggling, L. Freud, M. Gailberger, A. Greiner, H. Jung, U. Kampschulte, N. Niesser, F. Osan, H. W. Schmidt, M. Wicker, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 119. c) A. W. Cooke, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1990**, 24, 1404. d) A. Greiner, H. Martelock, A. Noll, N. Siegfried, W. Heitz, *Polymer* **1991**, 32, 1857. e) H. Martelock, A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 967. f) M. Hannack, J. L. Segura, H. S. Spreitzer, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 663. g) M. Remmers, M. Schulze, G. Wegner, *Makromol. Rapid Commun.* **1996**, 17, 239.

¹⁵ a) F. Wudl, G. Sardanov, *U.S. Patent* **1993**, 5, 189, 136. b) H. Becker, H. Spreitzer, W. Kreuder, E. Kluge, H. Schenk, I. Parker, Y. Cao, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 42.

que permite una eficaz procesabilidad. Estos derivados de PPV, sustituidos en posiciones 2,5 con cadenas alcoxi, se han convertido en un punto de referencia dentro de los polímeros conjugados y pueden adquirirse comercialmente.

A pesar de las propiedades de solubilidad y procesabilidad que estas cadenas alquílicas aportan, no siempre es posible la incorporación de las mismas en materiales funcionalizados complejos para ciertas aplicaciones tales como biosensores.

La segunda aproximación para preparar polímeros solubles y procesables es la siguiente:

2) Síntesis de polímeros solubles no conjugados y posterior tratamiento para la obtención de materiales conjugados (*Figura 36*):

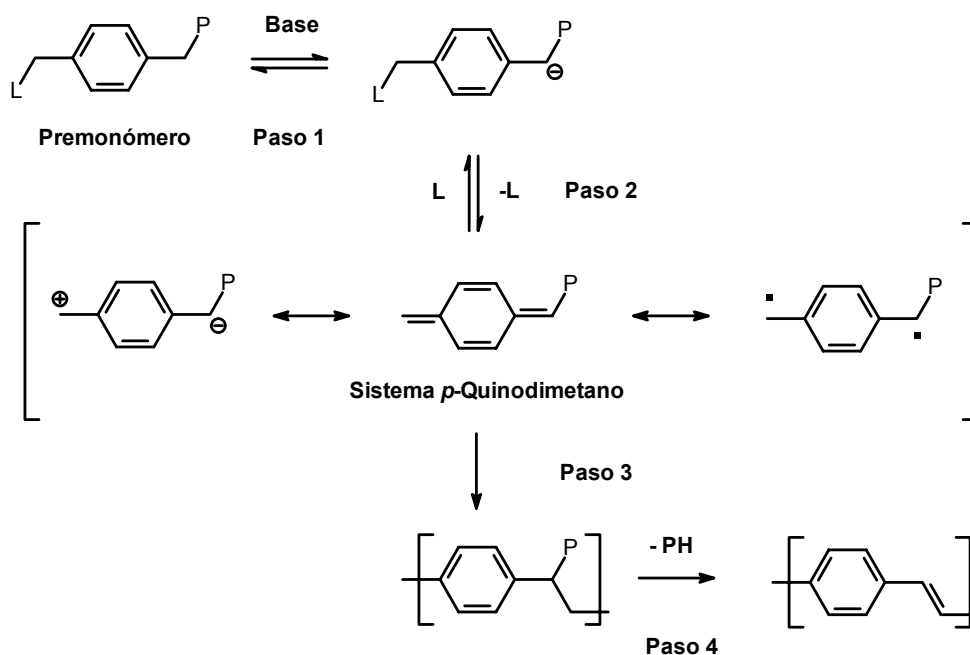


Figura 36. Mecanismo general de reacción en las rutas sintéticas del precursor polimérico

Esta aproximación permite sintetizar un polímero precursor soluble y procesarlo en disolución sobre la superficie sobre la que se necesite disponer. En una segunda etapa, y después de eliminado el disolvente, el polímero es transformado, en el polímero conjugado de PPV.

La síntesis del polímero no conjugado precursor se lleva a cabo en reacciones análogas descritas en la primera aproximación. El paso común de todas ellas consiste en una eliminación 1,6 inducida por base del monómero precursor, (paso 1) que

conduce al verdadero monómero, derivado de *p*-xileno o *p*-quinodimetano (*p*-QM)¹⁶ (paso 2). Se ha propuesto que esta etapa transcurre vía aniónica, con la expulsión del grupo saliente hacia el intermedio *p*-QM. Este intermedio se puede describir como un híbrido de resonancia entre sus formas aniónica (diamagnética) y radicalica (paramagnética), que contribuyen de manera diferente al carácter del intermedio.¹⁷ La polimerización del intermedio de *p*-QM hacia el polímero precursor no conjugado se produce de manera espontánea en cadena (paso 3), como se demuestra por la presencia de cadenas de elevados pesos moleculares a bajas conversiones de monómero.¹⁸ Hasta el momento no se ha podido determinar completamente que el mecanismo seguido por la polimerización sea de tipo iónico o radicalico;¹⁹ aunque datos recientes avalan un mecanismo radicalico,²⁰ si bien, el mecanismo aniónico justifica el material de bajo peso molecular.²¹ En una tercera etapa se obtiene la estructura conjugada, bien por tratamiento térmico o directamente en las mismas condiciones de reacción (paso 4) en función de la estructura química del monómero precursor y de las condiciones de polimerización.

Las rutas sintéticas que se basan en esta aproximación difieren en función de los sustituyentes *P* (grupo polarizador) y *L* (grupo saliente) del monómero, así como en las condiciones de polimerización (tipo de base y cantidad, disolvente, temperatura de reacción y tiempo). En la *tabla 1* se recogen las rutas sintéticas más importantes para la preparación del monómero precursor, y los grupos salientes y polarizador en cada caso.

¹⁶ J. Wiesecke, M. Rehahn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 115, 585.

¹⁷ a) C. R. Flynn, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3280. b) D. Döhnert, J. Koutecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1789. c) P. C. Hiberty, P. Karafiloglou, *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **1982**, 61, 171.

¹⁸ a) H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci.: A* **1966**, 4, 1337. b) F. Louwet, Tesis Doctoral, **1993**, Centro Universitario de Limburgo, Diepenbeek, Bélgica.

¹⁹ a) J. W. Swatos, B. Gordon III, *Polym. Prepr. ACS Div. Polym. Chem.* **1990**, 31, 505. b) B. R. Hsieh, H. Antoniadis, D. C. Bland, W. A. Feld, *Adv Mater.* **1995**, 7, 36. c) A. Issaris, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **1997**, 38, 2571. d) B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. VanLaecken, H. Lee, *Macromolecules* **1997**, 30, 8094. e) L. Hontis, M. van der Borght, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **1999**, 40, 6615. f) C. J. Neef, J. P. Ferraris, *Macromolecules* **2000**, 33, 2311. g) Z.-K. Chen, J.-Q. Pan, y. Xiao, H. H. S. Lee, S.-J. Chua, W. Huang, *Thin Solid Films* **2000**, 363, 98. h) J.-Q. Pan, Z.-K. Chen, Y. Xiao, W. Huang, *Chin. J. Polym. Sci.* **2000**, 18, 541. i) M. van der Borght, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **2000**, 41, 2743. k) C. Yin, C.-Z. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 82, 263. l) L. Hontis, V. Vrindts, L. Lutsen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Polymer* **2001**, 42, 5793. m) L. Hontis, V. Vrindts, D. Vanderzande, L. Lutsen, *Macromolecules* **2003**, 36, 3035. n) Z.-K. Chen, N. H. S. Lee, W. Huang, Y.-S. Xu, Y. Cao, *Macromolecules* **2003**, 36, 1009.

²⁰ a) T. Schwalm, M. Rehahn, *Macromolecules* **2007**, 40, 3921. b) T. Schwalm, J. Wiesecke, S. Immel, M. Rehahn, *Macromolecules* **2007**, 40, 3921.

²¹ D. J. M. Vanderzande, L. Hontis, A. Palmaerts, D. Van der Berghe, J. Wouters, L. Lutsen, T. J. Cleij, *Proc. of SPIE* **2005**, 5937, 116.

Entrada	Ruta del precursor	Grupo saliente (L)	Grupo polarizador (P)
a	Gilch	Cl	Cl
b	Wessling-Zimmerman	$^+SR_2 X^-$	$^+SR_2 X^-$
c	Xantato	SC(S)OR	SC(S)OR
d	Ditiocarbamato	SC(S)NR ₂	SC(S)NR ₂
e	Sulfinilo	Cl, Br	S(O)R

Tabla 1. Grupos salientes y polarizadores en las rutas del precursor polimérico.

La ruta sintética más usada a nivel industrial es conocida como ruta de deshidrohalogenación o ruta Gilch.^{18,22} Esta ruta proporciona un método fácil de obtención de un amplio rango de derivados poliméricos sustituidos de PPV de alto peso molecular (Figura 37, ruta 1).

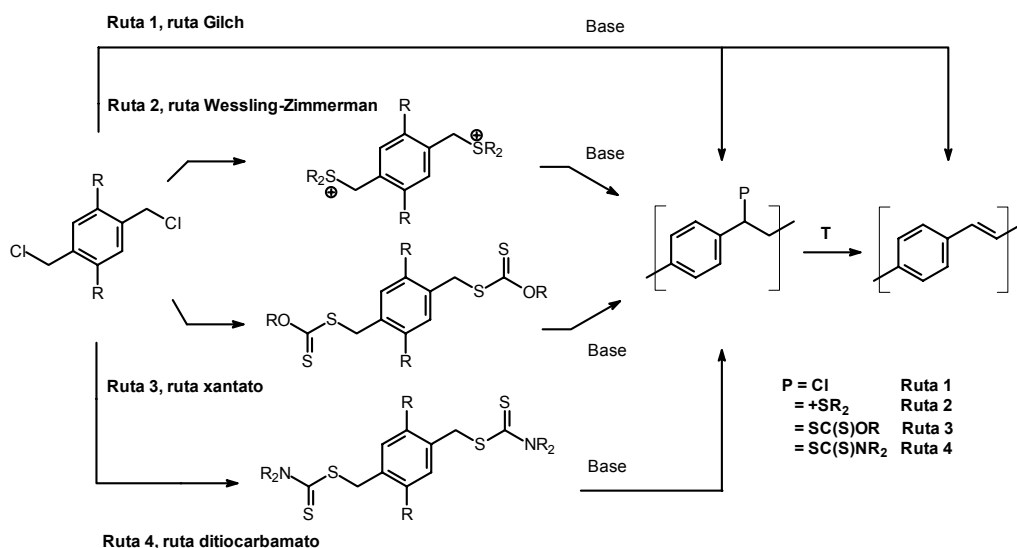


Figura 37. Rutas sintéticas del precursor polimérico no conjugado.

²² a) H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder, *Macromolecules* **1999**, 32, 4925. b) H. Spreitzer, H. Becker, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, R. Demandt, H. Schöo, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 1340. c) C. J. Neef, J. P. Ferraris, *Macromolecules* **2000**, 33, 2311.

Otra ruta sintética representativa es la ruta Wessling-Zimmerman o del precursor polimérico derivado de sulfonio²³ (Figura 37, ruta 2). Esta ruta presenta varios inconvenientes que limitan su uso desde un punto de vista comercial, como por ejemplo baja solubilidad del polímero polielectrolito precursor no conjugado en los disolventes empleados en las técnicas de procesamiento en disolución (*spin casting* en tolueno o clorobenceno). Además, este precursor iónico no conjugado es relativamente inestable, mostrando reacciones secundarias de degradación durante su polimerización y almacenamiento.²⁴

La ruta del precursor polimérico derivado de xantato fue desarrollada por Son *et al.*, como una modificación de la ruta anterior con objeto de minimizar sus inconvenientes²⁵ (Figura 37, ruta 3). Así, el polímero precursor derivado de xantato es estable y soluble en disolventes orgánicos. Las desventajas más importantes de esta ruta se deben al bajo rendimiento de las polimerizaciones y a las elevadas polidispersidades de los polímeros obtenidos.

Recientemente, se ha descrito una ruta sintética adicional desarrollada por Henckens *et al.*, en el grupo del profesor D. Vanderzande, conocida como ruta del precursor polimérico derivado de ditiocarbamato²⁶ (Figura 37, ruta 4).

En todos los casos comentados dentro de esta segunda aproximación se utilizan monómeros simétricos, lo cual podría justificar las reacciones secundarias no deseadas que se forman, tales como: sustitución por disolvente, gelación, entrecruzamiento o eliminaciones prematuras.^{22a,27} Además, el uso de monómeros simétricos puede tener una influencia negativa relativa a la preparación de dispositivos y su confección.^{15,22a,27a,d}

Una quinta ruta basada en un monómero no simétrico derivado de *p*-xileno evita los problemas que presentan las rutas anteriores. El monómero precursor presenta un grupo sulfinilo como grupo polarizador y un átomo de halógeno (generalmente de cloro) como grupo saliente. Esta vía sintética se la conoce como ruta

²³ a) R. A. Wessling, R. G. Zimmerman, *U. S. Pat.* **1968** 3,401,152; 3,404,132; **1970** 3,532,643; **1972** 3,706,677. b) R. A. Wessling, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1985**, 72, 55. c) R. G. Garay, N. S. Myrian, R. S. Montani, S. A. Hernández, *Designed Monomers and Polymers* **2000**, 3, 231.

²⁴ a) B. R. Hsieh, H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, H. Stolka, *Polym. Prep.* **1992**, 33, 414. b) P. M. Lahti, A. Sarker, R. O. Garay, R. W. Lenz, F. E. Karasz, *Polymer* **1994**, 35, 1312. b) H. V. Shah, A. R. McGhie, G. A. Arbuckle, *Termochimica Acta* **1996**, 287, 319.

²⁵ a) S. Son, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, *Polym. Mater. Sci. and Engin.* **1995**, 72, 567. b) S. Son, A. Dodabalapur, A. J. Lovinger, M. E. Galvin, *Science* **1995**, 269, 376.

²⁶ A. Henckens, I. Duyssens, L. Lutsen, D. Vanderzande, T. J. Cleij, *Polymer* **2006**, 47, 123.

²⁷ a) S. Yamada, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1448. b) R. G. Garay, R. W. Lenz, *Makromol. Chem. Suppl.* **1989**, 15, 1. c) B. R. Hsieh, Y. Yu, A. C. VanLaeken, H. Lee, *Macromolecules* **1997**, 30, 8094. d) H. Roex, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Macromolecules* **2003**, 36, 5613.

del precursor sulfinilo, creada y desarrollada también por el grupo del profesor D. Vanderzande.²⁸ Esta diferenciación química en el monómero asimétrico permite controlar la estabilidad del polímero precursor y la reacción de polimerización.^{27d}

Polímeros funcionalizados

Los polímeros funcionalizados presentan un gran interés, tanto en el marco científico por sus numerosas propiedades, como en el industrial con el gran número de aplicaciones a las que dan lugar en comparación con sus homólogos no funcionalizados.²⁹ Los ejemplos incluyen el anclaje de ciertas funcionalidades, como por ejemplo de entidades con carga neta, que se pueden ensamblar usando la técnica capa a capa,^{30b} y que presentan aplicaciones en dispositivos tipo LED (diodos emisores de luz) con eficiencias superiores a las convencionales.^{30a} En el terreno de la química médica la funcionalización de polímeros con medicamentos mejora la estabilidad y solubilidad de éstos en el torrente sanguíneo, promoviendo además la liberación paulatina en dosis terapéuticas de forma prolongada en el tiempo.³¹ El anclaje de funcionalidades para, por ejemplo el reconocimiento molecular, ha dado lugar a nuevos materiales *composite*³² así como a matrices moldeadas de manera molecular (*molecular imprinted matrices*) con aplicación en sensores.³³ Del mismo modo, los polímeros funcionalizados de manera lateral se han utilizado en la fabricación de membranas reactivas,³⁴ o en la modificación de superficies cuando la funcionalización lateral se lleva a cabo con grupos reactivos formando copolímeros de bloque.³⁵

²⁸ a) F. Louwet, D. J. M. Vanderzande, J. M. J. V. Gelan, J. Mullens, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1330. b) A. J. J. M. van Bremen, A. C. J. Issaris, M. M. de Kok, M. J. A. N. Van der Borcht, P. J. Adriansens, J. M. J. V. Gelan, D. J. M. Vanderzande, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5728. c) L. Lutsen, P. Adriansens, H. Becker, A. J. van Breemen, D. J. M. Vanderzande, J. Gelan, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6517.

²⁹ A. O. Patil, D. N. Schulz, B. N. Novak, *ACS Symposium series 704: Functional polymers: modern synthetic methods and novel structures* **1998**, Washington D. C., 1.

³⁰ a) O. Onitsuki, A. C. Fou, M. Feireira, B. R. Hsieh, M. F. Rubner, *J. Appl. Chem.* **1996**, *80*, 4067, b) G. Decher, *Science* **1997**, *277*, 1232.

³¹ a) P. S. Huang, A. Oliff, *Curr. Opin. Genet.Dev.* **2001**, *11*, 104. b) R. Duncan, *Nat. Rev. Drug Discovery*, **2003**, *5*, 347. c) A. Hafeti, D. Knight, B. Amsden, *J. Pharm. Sci.* **2004**, *93*, 1195. d) B. Parrish, T. Emrick, *Bioconjugate Chem.* **2007**, *18*, 263.

³² A. K. Boal, F. Ilhan, J. E DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T. P. Russell, V. M. Rotello, *Nature* **2000**, *404*, 2202.

³³ D. J. Duffy, K. Das, S. L. Hsu, J. Penelle, V. M. Rotello, H. D. Stidham, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *38*, 3742. b) K. Das, J. Penelle, V. M. Rotello, *Langmuir* **2003**, *19*, 3921.

³⁴ J. A. Tripp, J. A. Stein, F. Svec, J. M. J. Frechet, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 195.

³⁵ J. Wang, S. Kara, T. E. Long, T. C. Ward, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3742.

Polímeros de tipo PPV funcionalizados

Los polímeros conjugados funcionalizados presentan no sólo propiedades derivadas de su estructura macromolecular conjugada, sino en cierta medida también, de los sustituyentes funcionales que poseen. Estos sustituyentes introducen una diferencia en la polaridad y reactividad comparada con el esqueleto molecular simple. La introducción de funcionalidades a polímeros de PPV da acceso a una extensa variedad de propiedades que tienen origen en la naturaleza del grupo funcional adicional. La heterogeneidad de las cadenas poliméricas facilita la reactividad, la separación de fases o la asociación de las cadenas poliméricas.

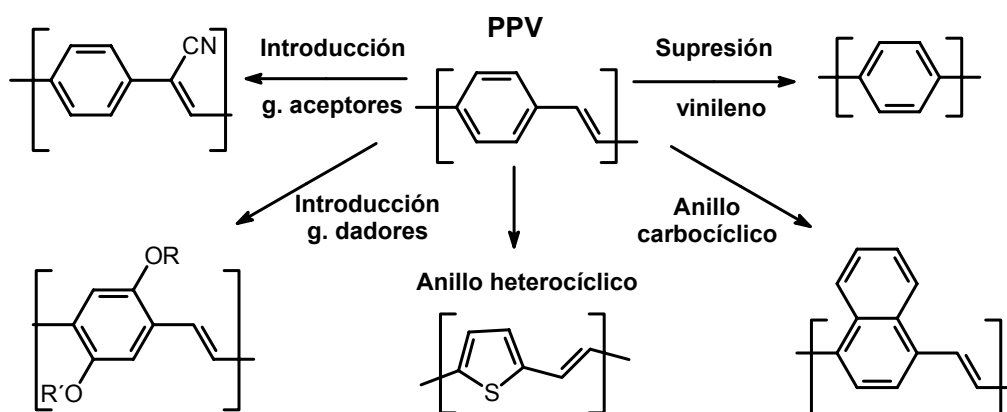


Figura 38. Modificaciones más usuales realizadas sobre el esqueleto conjugado de PPV.

La funcionalización de materiales basados en polímeros conjugados es un método eficaz de modular y ajustar las propiedades a la función que desempeñan en el dispositivo (Figura 38). De este modo, se puede modificar la afinidad electrónica del polímero incorporando grupos aceptores de electrones^{8,36} o con la introducción de anillos aromáticos π -deficientes en el esqueleto molecular.³⁷ También se pueden controlar las propiedades de emisión de los mismos “confeccionando” la *band gap* (E_g)

³⁶ a) R. M. Gurge, A. Sarker, P. M. Lahti, B. Hu, F. E. Karasz, *Macromolecules* **1996**, 29, 4287. b) A. C. Grimsdale, F. Cacialli, J. Grüner, X.-C. Li, A. B. Holmes, S. C. Morati, R. H. Friend, *Synth. Met.* **1996**, 76, 165. c) B. Behnisch, P. Martínez-Ruiz, K.-H. Schweikart, M. Hanack, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2541.

³⁷ a) D. O'Brian, A. Bleyer, D. D. C. Bradley, S. Meng, *Synth. Met.* **1996**, 76, 235. b) A. J. Epstein, J. W. Blatchford, J. Z. Wang, S. W. Jessem, D. D. Gebler, L. B. Lin, T. L. Gustafon, H.-L. Wang, Y. W. Park, T. M. Swager, A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1996**, 78, 235. c) T. Yamamoto, K. Sugiyama, T. Kushida, T. Inoue, T. Kanbara, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3930.

mediante la introducción de grupos dadores o aceptores de electrones,³⁸ incorporando diferentes fluoróforos en el sistema o por interrupción de manera controlada de la extensión de la conjugación electrónica en copolímeros multibloque que contengan fragmentos no conjugados³⁹.

Otros tipos de funcionalización se basan en la sustitución del anillo aromático por otras subunidades carbo o heterocíclicas,^{36d,40} o en la supresión el conector de tipo vinileno⁴¹ (Figura 38).

Síntesis de polímeros de PPV funcionalizados

Los polímeros de PPV se pueden funcionalizar siguiendo dos métodos sintéticos. En el primer método la cadena lateral a introducir se incorpora al monómero de partida que, en una segunda etapa es polimerizado siguiendo cualquiera de las rutas vistas anteriormente. De esta manera se han sintetizado muchos PPVs funcionalizados descritos en la bibliografía. Sin embargo, en algunos casos los monómeros, como consecuencia de la funcionalización, pueden reaccionar por vías diferentes a la polimerización dando lugar a pesos moleculares bajos o incluso impedir que la polimerización se produzca. Además, otro inconveniente de la polimerización directa de monómeros funcionalizados es la descomposición o transformación del grupo funcional durante la propia polimerización.

- ³⁸ a) J. L. Brédas, A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 217, 507. b) M. Falman, M. Lögdhulnd, S. Stafström, W. R. Salaneck, R. H. Friend, P. L. Burn, A. B. Holmes, K. Kaeriyama, Y. Sonosa, O. Lhost, F. Meyers, J. L. Brédas, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1959. c) J. K. Herrema, P. I. Van Hutten, R. E. Gill, J. Wildeman, R. H. Wieringa, G. Hadzioannou, *Macromolecules* **1995**, 28, 8102. d) G. Klärner, C. Former, X. Yan, R. Richert, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 932. e) J. Cornil, D. Beljonne, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, *Synth. Met.* **1996**, 76, 101.
- ³⁹ a) L. C. López, P. Strohriehl, T. Stübinger, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 1926. b) D. A. M. Egbe, C. Bader, E. Klemm, L. Ding, F. E. Karasz, U.-W. Grummt, E. Birckner, g. Hadzioannou, *Macromolecules* **2003**, 36, 9303. c) M. H. van der Veen, B. de Boer, U. Stalmach, K. I. van de Wetering, , *Macromolecules* **2004**, 37, 3674. d) D. A. M. Egbe, C. Ulbricht, T. Orgis, B. Carbonnier, T. Kietzke, M. Peip, M. Metzner, M. Gericke, E. Birckner T. Pakula, D. Neher, U.-W. Grummt, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6022. e) B. D. Olsen, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2005**, 38, 10127.
- ⁴⁰ a) S. N. Kaul, J. E. Fernández, *Macromolecules* **1990**, 23, 2875. b) A. Pelter, L. Jenkins, D. E. Jones, *Tetrahedron* **1997**, 53, 2357. c) J. L. Segura, *Acta Polym.* **1998**, 49, 319. d) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 416. e) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 402. f) R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, *Chem. Comun.* **1999**, 619. g) P. Martínez-Ruiz, B. Behnisch, K.-H. Schweikart, M. Hannack, L. Luer, D. Oelkrug, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1294. h) *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2541. i) A. Palmaerts, M. Van Haren, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, *Macromolecules* **2006**, 39, 2438.
- ⁴¹ a) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Adv. Mater.* **1992**, 2, 36. b) G. Grem, G. Leditzky, B. Ullrich, G. Leising, *Synth. Met.* **1992**, 51, 389. c) A. D. Slüter, G. Wagner, *Acta Polym.* **1993**, 44, 59. d) R. O. Garay, H. Naarmann, K. Müllen, *Macromolecules* **1994**, 27, 1922. e) R. W. Philipps, V. V. Scheares, E. T. Samulski, J. M. Debimone, *Macromolecules* **1994**, 28, 2354. f) Y. Wang, R. P. Quick, *Macromolecules* **1995**, 28, 3495.

El segundo método emplea un polímero presintetizado y convenientemente sustituido al que se incorpora en la etapa final el grupo funcional que se precise. Este método es aplicable a un amplio abanico de funcionalidades y simplifica considerablemente el procedimiento de obtención de estructuras complejas. Mas aún, de este modo convergente se ofrece la posibilidad de utilizar exactamente el mismo tipo de polímero conjugado de partida para el anclaje de diferentes entidades moleculares, lo que permite la comparación del grado de funcionalización a la que contribuye el polímero y correlacionar, de forma general, los conceptos propiedad/estructura. Esta vía es convencional en cierto tipo de polímeros no conjugados,^{30-35,42} sin embargo, en el caso de polímeros de PPV tan sólo se ha usado en reacciones de desprotección de grupos funcionales después de la polimerización,⁴³ lo que reduce enormemente el número de funcionalidades que se puede introducir. Este método de incorporar un grupo funcional después de la polimerización resulta muy interesante debido al amplio número de polímeros de PPV funcionalizados que se pueden preparar al compararlo con la formación de otros tipos de polímeros.⁴⁴

Tamaño de los Polímeros. Peso molecular y forma

Los polímeros presentan propiedades peculiares, diferentes a las de las sustancias orgánicas convencionales, por ejemplo, al ponerlos en disolventes adecuados las disoluciones macromoleculares presentan en la mayor parte de los casos un carácter coloidal, y su viscosidad es muy elevada incluso en disoluciones muy diluidas. Los dos fenómenos se deben a una de las características más representativas de los polímeros como es el gran tamaño de sus moléculas.

El peso molecular de un polímero puede expresarse en función del grado de polimerización (o número de unidades repetitivas) y el peso molecular de cada unidad monomérica. El peso molecular de muchos polímeros comerciales se encuentra en el intervalo 10^4 - 10^6 g/mol aunque existen polímeros de peso molecular mayor.

Aparte del valor que los pesos moleculares de los polímeros pueden alcanzar, existe otra característica básica asociada con el peso molecular que diferencia a los polímeros de las sustancias orgánicas convencionales. Debido a las propias

⁴² R. Shenhar, A. Sanyal, O. Uzun, O., V. M. Rotello, *Macromolecules* **2004**, 37, 92.

⁴³ a) E. W. L. Chan, D. C. Lee, M. K. Ng, G. H. Wu, K. Y. C. Lee, L. P. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12238. b) Z. Liang, O. M. Cabarcos, D. L. Allara, Q. Wang, *Adv Mater.* **2004**, 16, 823.

⁴⁴ En polipirroles, ver: F. T. A. Vork, M. T. Ubbink, L. J. J. Janssen, E. Barendrecht, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1985**, 104, 215. En poliacetilenos, ver: A. Guiseppi-Elie, G. E. Wnek, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1985**, 23, 2601. En polianilinas, ver: a) J. Yue, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2800. b) J. Yue, Z. H., Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A. G. MacDiarmid, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2665. En politiofenos, ver: A. A. Pud, *Synth. Met.* **1994**, 66, 1 y referencias allí citadas.

condiciones de reacción, cuando se obtiene un polímero las diversas cadenas poliméricas presentes tienen distintos pesos moleculares. En otros términos, la masa polimérica presenta una distribución de pesos moleculares. Como consecuencia de ello, es imposible caracterizar al polímero mediante un único peso molecular y es preciso definir valores promedio (o momentos) de esa distribución.

La existencia de una distribución de pesos moleculares implica la posibilidad de definir infinitos pesos moleculares promedio. Así, se puede definir el *peso molecular promedio en número* (relacionado con el primer momento de la distribución) como:

$$M_n = \sum N_i M_i / \sum N_i = \sum n_i M_i / \sum n_i$$

Ec. 1

Donde N_i y n_i son el número de moléculas o de moles de peso molecular M_i , respectivamente. Teniendo en cuenta que $n_i M_i = m_i$ donde m_i es el peso en gramos correspondiente a cada peso molecular, se puede también escribir el *peso molecular promedio en número* de la siguiente manera:

$$M_n = \sum m_i / (\sum m_i / \sum M_i)$$

Ec. 2

Otro posible promedio de la distribución es el *peso molecular promedio en peso* (relacionado con el segundo momento de la distribución):

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

Ec. 3

Que también se puede escribir:

$$M_w = \sum m_i M_i / \sum m_i$$

Ec. 4

En general, puede escribirse un promedio de orden x como:

$$M_x = \sum N_i M_i^x / \sum N_i M_i^{(x-1)}$$

Ec. 5

Las técnicas experimentales que se encuentran disponibles en el mercado para la determinación de pesos moleculares permiten obtener, en virtud de los

fundamentos en los que se sustentan, determinados pesos moleculares promedio de una cierta distribución. Solamente la *cromatografía de exclusión por tamaños* o de *permeabilidad en gel* (SEC-GPC) permite la obtención de los promedios antes definidos.

Caracterización de polímeros

Caracterización basada en el tamaño: Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC)

Hay una gran variedad de técnicas para la caracterización de polímeros. Para la determinación del peso molecular promedio en número (M_n). Las más destacadas son: análisis de grupos terminales,⁴⁵ osmometría de membrana,⁴⁵ crioscopía y ebullición,^{45,46} osmometría de presión de vapor,⁴⁵ espectrometría de masas⁴⁷ o medición del índice de refracción.⁴⁸

En el caso de la determinación del peso molecular promedio en peso (M_w) sobresalen: *light scattering*,⁴⁵ ultracentrifugación,⁴⁹ y viscometría.⁴⁵

Dentro de la variedad de posibilidades de caracterización, la cromatografía por exclusión de tamaño (*size exclusion chromatography*) (SEC) es el método más usado para determinar la distribución de pesos moleculares de una muestra. Se conoce como cromatografía de permeabilidad en gel (*gel permeation chromatography*) (GPC)^{45a,50} cuando es aplicada a la separación de polímeros orgánicos solubles en disolventes acuosos u orgánicos y a la elucidación de sus pesos moleculares.

En la GPC la fase estacionaria la constituye un sólido polimérico fino y semirrígido en forma de partículas esféricas o esfereoides de pequeño tamaño (10-400 μm) de naturaleza orgánica, compuestas por poliestireno (PS) entrecruzado con divinilbenceno (DVB) o inorgánica (vidrio o sílice), cuya porosidad media está definida.

⁴⁵ a) *Polymer Molecular Weights*, 1ª Parte Cap. 7, Marcel Dekker, (Ed.: P. E. Slade Jr.) New York, 1975. b) J. F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, Cap. 4-9, 13, 25 Wiley-Interscience, New York, 1980.

⁴⁶ *Analysis of Polymer Systems*, Applied Science, Cap. 7-8 (Eds.: L. S. Bark, N. S. Allen), London, 1982

⁴⁷ a) M. Karas, U. Bahr, A. Deppe, B. Stahl, F. Hillenkamp, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, 61, 397. b) U Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2866.

⁴⁸ R. A. Rhein, D. D. Lawson, *Chemtech* **1971**, 122.

⁴⁹ a) J. W. Williams, *Ultracentrifugation of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1972. b) *Polymer Molecular Weight*, 2ª parte, Cap. 7-8 (Ed.: P. E. Slade Jr.) Marcel Dekker, New York, 1975.

⁵⁰ a) *Gel Permeation Chromatography*, (Eds.: K. H. Althelt, L. E. Segal), Marcel Dkker, New York, 1971. b) *Fractionation of Synthetic Polymers*, Cap. 6 (Ed.: L. H. Tung), Marcel Dekker, New York, 1977.

La fase móvil la constituye un líquido acuoso u orgánico que se infiltra en la fase estacionaria y es capaz de solubilizar la mezcla a separar.

Por extensión a la SEC, en la GPC la separación se produce por la diferente capacidad de permeación en los poros de los geles del relleno de la fase estacionaria empapados de fase móvil en función de su tamaño efectivo en disolución (volumen hidrodinámico) mejor que al peso molecular en sí mismo.⁵¹ En el mecanismo de exclusión, los solutos se separan como consecuencia de su reparto entre la fase móvil que fluye entre las partículas de relleno y la fase móvil retenida dentro de los poros de la fase estacionaria.

Debido a que la fase estacionaria posee una porosidad media definida y una cierta distribución de los mismos -elegidas para la separación de la mezcla problema sólo las moléculas cuyo tamaño esté comprendido dentro de un determinado intervalo de volumen pueden penetrar. Estas moléculas recorren en promedio todo el volumen muerto de la columna, quedando retenido su avance de elución por el empuje de la fase móvil y consecuentemente eluyen en última posición. Las moléculas cuyo tamaño sea superior al tamaño del poro son excluidas del mismo, siendo por tanto las primeras en eluir de la columna, disueltas en la fase móvil que fluye entre las partículas de la fase estacionaria.

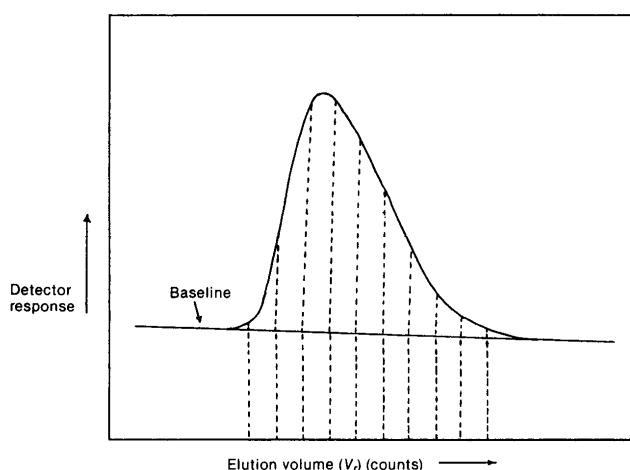


Figura 39. Cromatograma genérico, volumen de elución frente a la respuesta del detector.

⁵¹ J. C. Moore, *Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials*, 3ª Parte (Ed.: J. Cazes), Marcel Dekker, New York, 1981.

En la *Figura 39* se ha recogido un cromatograma donde se representan cada uno de los volúmenes eluidos (V_r) frente a la respuesta de un detector, generalmente un detector de índice de refracción o de UV-Visible.

En la actualidad se utilizan preferentemente detectores basados en *light scattering* para GPC ya que esta técnica permite el cálculo de M_w sin ningún tipo de calibrado previo a partir del índice de refracción de una disolución de polímero muestra.⁴⁵

Propiedades Térmicas de los Polímeros

La temperatura ejerce un efecto complejo e importante sobre los polímeros y especialmente sobre sus propiedades físicas. Los polímeros amorfos presentan un rango de temperaturas en la que se manifiesta un fuerte cambio en las propiedades físicas de los mismos. Por encima de esa región de temperaturas, el polímero se ablanda y se comporta como un líquido más o menos viscoso con propiedades elásticas semejantes a la de los cauchos, mientras que por debajo de ella el polímero es duro, rígido y quebradizo con propiedades análogas a las de los vidrios. La temperatura que separa estos dos comportamientos es la denominada *temperatura de transición vítrea* (T_g).⁵²

Los materiales poliméricos semicristalinos^{52,53} (con zonas cristalinas y amorfas simultáneamente en su ordenamiento molecular) presentan además de la T_g otra temperatura de transición al estado líquido en la cual se rompen las interacciones que mantienen las cadenas poliméricas bien empaquetadas, ordenadas y fijas en el espacio, la conocida como temperatura o punto de fusión (T_m). Solo los materiales semicristalinos tienen ambas transiciones, y siempre se cumple que $T_g < T_m$, siendo aproximadamente $T_g \approx 2/3 T_m$. Los polímeros por debajo de su T_g son sólidos amorfos o semicristalinos, por encima de su T_g son sólidos elásticos, y líquidos viscosos por encima de su T_m .

La T_g es una de las características fundamentales del polímero y proporciona información sobre sus propiedades y facilidad del procesado.

⁵² a) *Polymer Science*, Vol. 1 Cap 3 y 4 (Ed. A. D. Jenkins), North Holland, Amsterdam, 1972. b) R.-J. Roe, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Vol. 7 (Eds.: H. F. Mark, N. R. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz), Wiley-Interscience, New York 1987, pp 531-544.

⁵³ a) P. H. Geil, E. Baer, Y. Wada, *The Solid State of Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1974. b) L. Mandelkerne, *Crystallization of Polymers*, McGraw Hill, New York, 1974 c) H. Tadokoro, *Structure of Crystalline polymers*, Wiley-Interscience, New York, 1979.

Análisis térmico de polímeros

Calorimetría Diferencial de Barrido, *Differential Scanning Calorimetry* (DSC)

Es uno de los métodos más empleado en el análisis de las propiedades térmicas de polímeros⁵⁴ y es el método por excelencia para conocer y cuantificar las transiciones térmicas en los polímeros.⁵⁵ Técnicamente, una muestra polimérica y otra de referencia (generalmente Al_2O_3 anhidro) dispuestas por separado en pequeños platillos de un material como aluminio, oro o grafito embebidos en un crisol, se calientan en atmósfera inerte individualmente, registrándose sus temperaturas por separado. La muestra problema y la de referencia son mantenidas a la misma temperatura mediante un ajuste automático de la potencia calorífica, mientras se calientan o se enfrían a una velocidad constante, $R = dT/dt$. En cada instante se registra una señal proporcional a la diferencia entre la potencia calorífica suministrada a la muestra y a la referencia, $(\partial H/\partial t)_P$. A partir de esta señal y de la velocidad de calentamiento puede calcularse la capacidad calorífica de la muestra, C_p , tras adecuados calibrados del instrumento según:

$$C_p = (\partial H/\partial T) = (\partial H/\partial t)_P (\partial t/\partial T)_P$$

Ec. 6

En la *Figura 40*. se muestra un típico termograma de DSC que representa como se determinan las temperaturas T_g y T_m para un polímero semicristalino. Al inicio de la calefacción los comportamientos de la muestra y de la referencia son iguales. Cuando se alcanza la región de temperaturas correspondiente a la transición vítrea (proceso endotérmico), se precisa un incremento en el flujo de calor hacia la muestra que compense el cambio brusco sufrido en la capacidad calorífica (absorción de calor) que mantenga la muestra y la referencia a la misma temperatura. El cambio de nivel en el termograma es proporcional a la diferencia de capacidad calorífica, ΔC_p , de la muestra antes y después de la transición vítrea. La T_g se toma como la temperatura en la cual tiene lugar la mitad del cambio de la capacidad calorífica, ΔC_p .

El polímero adquiere movilidad y cristaliza al pasar la transición vítrea desprendiendo calor. En esta región de temperaturas, el flujo de calor que se proporciona a la muestra debe ser menor que el flujo de calor que se da a la referencia, para mantener ambas a la misma temperatura. La diferencia entre los dos flujos de calor produce un pico, cuyo área es proporcional a la entalpía de

⁵⁴ R. C. Mackenzie, *Differential Thermal Analysis*, vol 1 y 2, Academic, New York, 1970-1972.

⁵⁵ *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers* (Ed.: V. B. F. Mathot), Hanser, Cincinnati, 1994.

cristalización. A temperaturas superiores se produce la fusión (T_m), que es un proceso endotérmico. Por tanto, el flujo de calor proporcionado a la muestra es más alto que el suministrado a la referencia, obteniéndose un pico en sentido opuesto al anterior. El área de este pico endotérmico es proporcional a la entalpía de fusión. Finalmente, a temperaturas mayores se produce el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas y la evaporación. Sin embargo, estos procesos no son siempre observables debido a la descomposición del polímero.

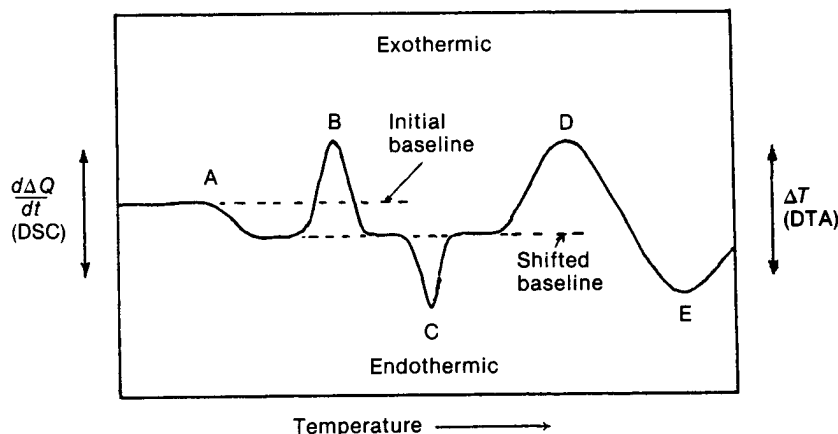


Figura 40. Representación ideal de un experimento de DSC: A) Determinación de T_g , B) Cristalización, C) Determinación de T_m D) Reacción de entrecruzamiento, E) Vaporización.

Análisis Termogravimétrico, *Thermogravimetric Analysis* (TGA)

Esta técnica se emplea para determinar las propiedades de estabilidad térmica de los polímeros.⁵⁶ La TGA se basa en la pérdida de masa de una muestra colocada en una balanza de ultraprecisión (termobalanza) -capaz de detectar pérdidas del orden de microgramo- mientras se calienta progresivamente y a temperatura constante en atmósfera inerte o aire. En el termograma se representa la masa de la muestra frente a temperatura. La pérdida gradual de masa se debe a diferentes causas: la primera pérdida importante generalmente es consecuencia de la evaporación de disolvente residual o de humedad. A más altas temperaturas comienza la descomposición del polímero que, además de dar información de su estabilidad térmica, puede servir para correlacionar la estructura y composición con la pérdida de determinados fragmentos conocidos.

⁵⁶ C. J. Keatch, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden, London, 1969.

Los aparatos modernos son capaces de registrar la DSC y TGA simultáneamente, a los que se les puede acoplar un cromatógrafo de gases o un espectrómetro de masas para identificar los fragmentos desprendidos de la muestra durante el calentamiento.

Aplicaciones de los polímeros conjugados de PPV

La combinación de propiedades electrónicas y ópticas de los semiconductores junto con las propiedades mecánicas y de procesabilidad de los polímeros, convierte a los polímeros conjugados en materiales únicos y potencialmente útiles en un amplio campo de aplicaciones. Los materiales orgánicos presentan la ventaja de ser baratos, flexibles, ligeros y fácilmente procesables por técnicas en disolución u otras técnicas.⁵⁷ Adicionalmente, la diversidad en cuanto a los métodos de síntesis produce casi una variabilidad infinita de derivados de PPV, que en principio permitiría a los investigadores modular las propiedades de los polímeros conjugados a todas las necesidades industriales. Todas estas ventajas abrieron importantes expectativas a químicos, físicos, ingenieros y a tecnólogos que desde los años 80 mejoraron las propiedades en lo concerniente a los métodos de síntesis y a la tecnología del procesado, que fomentaron su explotación como materiales activos en un amplísimo campo de aplicaciones.

Entre las numerosas aplicaciones de los polímeros de PPV y sus análogos de bajo peso molecular (oPPV), destacan aquellos dirigidos a las aplicaciones en dispositivos. Propiedades como elevadas movilidades, altos valores de luminiscencia, electrocromismo y propiedades láser, han impulsado su uso en el campo de los transistores de efecto campo (OFETs),⁵⁸ diodos emisores de luz (OLEDs),^{3,40e,f.,59} materiales electrocrómicos,⁶⁰ y láseres de estado sólido,⁶¹ respectivamente. Más

⁵⁷ E. Menard, M. A. Meitl, Y. Sun, J.-U. Park, D. J.-L. Shir, Y.-S. Nam, S. Jeon, J. A. Rogers, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1117.

⁵⁸ a) H. Sirringhaus, N. Tessler, R. H. Friend, *Science* **1998**, *280*, 1741. b) G. Horowitz, *Adv. Chem. Mater.* **1998**, *10*, 365. c) W. R. Salaneck, *Nature*, **1999**, *397*, 121. d) Z. Bao, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 227. e) F. Würthner, *Angew. Chem.* **2001**, *40*, 1037. f) C. D. Dimitrakopoulos, R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.

⁵⁹ a) D. Braun, A. J. Heeger, H. J. Kroemer, *Electron Mater.* **1991**, *20*, 945. b) D. Braun, A. J. Heeger, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*, 1982. c) G. Gustafsson, Y. Cao, G. M. Treacy, F. Klavetter, N. Colaneri, A. J. Heeger, *Nature* **1992**, *357*, 477. d) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, F. Garnier, R. Hajlaoui, R. Yassar, P. Srivastava, *Science* **1994**, *265*, 1684. e) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402. f) Y. Cui, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Nature* **1999**, *397*, 414. g) U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1471.

⁶⁰ a) R. Mortimer, *J. Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 147. b) C. L. Gaupp, K. Zong, P. Schottland, B. C. Thompson, A. C. Thomas, J. R. Reynolds, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1132. c) A. Cirpan, A. A. Argun, C.

extensamente, sus bajos valores de *band gap* y sus elevados tiempos de separación de carga en el estado excitado han propiciado su desarrollo y aplicación en células solares o fotovoltaicas.^{60,62}

A pesar de que las células solares orgánicas o plásticas todavía son considerablemente menos eficientes que las inorgánicas que emplean monocristales de arseniuro de galio, silicio cristalino o amorfo, o que las células solares tipo Grätzel, ha habido un enorme progreso durante los últimos años. Carrol y colaboradores han publicado recientemente eficiencias de conversión que se aproximan al 5.5% para heterouniones masivas consistentes en 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-fenil-(6,6)-[61]fullereno (PCBM-C₆₁) y poli(3-hexiltiofeno) (P3HT),^{63a} mientras que Kim *et al.* han demostrado que han podido superar la barrera del 6% en una célula fotovoltaica doble de tipo tándem, formada por 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-fenil-(6,6)-[71]fullereno (PCBM-C₇₁) / poli(3-hexiltiofeno) : poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4*H*-ciclopenta[2,1-b;3,4-b]-ditiofeno)-*alt*-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] (PCPDTBT) / 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-fenil-(6,6)-[60]fullereno (PCBM-C₆₀) separadas por una capa intermedia de TiO_x.^{63b} Con este tipo de avances los polímeros orgánicos conjugados están llegando muy cerca del uso práctico en sistemas fotovoltaicos. Si se comparan con la eficiencia del silicio amorfo (10%) se hace patente, que si el desarrollo y optimización en lo referido a síntesis orgánica, procesabilidad y diseño de dispositivos continúa creciendo, las

R. G. Grenier, B. D. Reeves, J. R. Reynolds, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 2422. d) G. Sonmez, H. B. Sonmez, C. K. F. Shen, R. W. Jost, Y. Rubin, F. Wudl, *Macromolecules* **2005**, 38, 669.

⁶¹ a) M. D. McGehee, J. A. Heeger, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1655. b) I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1272.

⁶² a) N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, F. Wudl, *Science*, **1992**, 258, 1474. b) L. Smilowitz, N. S. Sariciftci, R. Wu, C. Gettner, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 13835. c) N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Int. J. Mod. Phys. B* **1994**, 8, 237. d) N. S. Sariciftci, *Prog. Quantum Electron.* **1995**, 19, 131. e) X. Wei, Z. V. Vardeny, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, *Phys. Rev. B* **1996**, 53, 2187. f) B. Kraabel, J. C. Hummelen, C. Vacar, D. Moses, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger, F. Wudl, *J. Phys. Chem.* **1996**, 104, 4267. g) L. S. Roman, M. R. Anderson, T. Yohannes, O. Inganäs, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 1164. h) J. Gao, G. Yu, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 692. i) C. J. Brabec, F. Padinger, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *Appl. Phys.* **1999**, 85, 6866. j) D. Gebeyehu, F. Padinger, C. J. Brabec, C. J. Fromhertz, J. C. Hummelen, N. S. Sariciftci, *Int. J. Photoenergy* **1999**, 1, 89. k) C. J. Brabec, F. Padinger, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci *Synth. Metals* **1999**, 102, 861. l) J. J. M. Halls, A. C. Arias, J. D. Mackenzie, W. Wu, M. Inbasekaran, E. P. Woo, R. H. Friend, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 498. m) G. G. Wallace, P. C. Dastoor, D. L. Officer, C. O. Too, *Chem. Innovation* **2000**, 30, 14. n) L. Schmidt-Mende, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. MacKenzie, *Science* **2001**, 293, 1119. o) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* **2001**, 11, 15. p) A. J. Heeger, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 8475. q) T. Munters, T. Martens, L. Goris, V. Vrindts, J. Manca, L. Lutsen, W. De Ceunick, D. Vanderzande, L. De Schepper, J. Gelan, N. S. Sariciftci, C. J. Brabec, *Thin Solid Films* **2002**, 403, 247. r) K. M. Coakley, M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4533. y referencias allí citadas. s) H. Spanggaard, F. C. Krebs, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* **2004**, 83, 126. t) F. C. Krebs, J. Alstrup, H. Spanggaard, L. K. Larsen, E. Kold, *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.* **2004**, 83, 293. u) H. Hoppe, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 1924. v) H. Hoppe, M. Niggema, C. Winder, J. Kraut, R. Heisgen, A. Hinsch, D. Meissner, N. S. Sariciftci, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 1005.

⁶³ a) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 87, 083506. b) J. Y. Kim, K. Lee, N. E. Coates, D. Moses, T.-Q. Nguyen, M. Dante, A. J. Heeger, *Nat. Mater.* **2007**, 317, 222.

células solares basadas en polímeros conjugados flexibles podrían reemplazar a sus homólogos inorgánicos -al menos parcialmente- a medio plazo.

Aplicaciones de los polímeros de PPV a las Células Fotovoltaicas

Una de la aplicaciones más importante de los polímeros conjugados de PPV es su utilización en células solares orgánicas^{62f,64} debido a su capacidad de absorción de la radiación electromagnética en la zona del UV-Visible, a la posibilidad de participar en procesos de transferencia de carga fotoinducida y a la facilidad con la que pueden depositarse sobre sustratos flexibles, a un bajo coste, empleando numerosas técnicas como *spin coating*, *spin casting*, *dip coating*, *ink jet printing*, *screen printing* y *micromolding*.⁵⁸

Para la fabricación de tales dispositivos la capa activa, situada en una estructura de tipo diodo, debe constar de dos especies fotoactivas de diferente afinidad electrónica entre las cuales se generen interfases que posibiliten la aparición de fenómenos de transferencia electrónica fotoinducida.

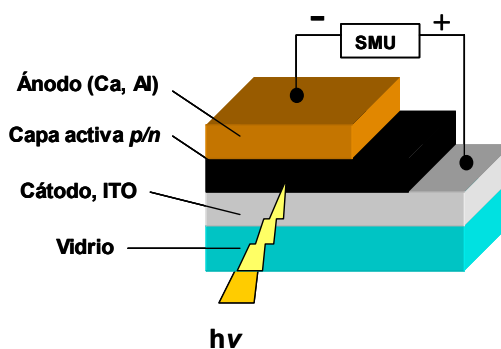


Figura 41. Esquema de una célula solar tipo diodo.

El fenómeno fotovoltaico ocurre en cuatro pasos: *i*) Absorción de un fotón, generando la formación de un par electrón-hueco (excitón), *ii*) Difusión del excitón desde su lugar de generación hasta la interfase, *iii*) Transferencia de carga entre el dador y el aceptor en la interfase y *iv*) Migración de las cargas generadas hacia los electrodos (huecos al ánodo, electrones al cátodo).

En base a estos procesos la investigación en células fotovoltaicas se centra en tres campos:

⁶⁴ S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 1324.

- a) La transferencia electrónica fotoinducida desde el material electrón-dador al material aceptor tiene que producirse y generar estados con separación de carga de elevada vida.
- b) Las cargas fotogeneradas tienen que moverse y migrar hacia los electrodos. Se ha comprobado que el movimiento de electrones está dificultado frente al movimiento de los huecos. En estos casos, aunque se cumplan los criterios para generar los estados de transferencia electrónica fotoinducida no hay efecto fotovoltaico. Consecuentemente se necesitan materiales con una elevada capacidad para transportar cargas.
- c) Finalmente, las cargas fotogeneradas (electrones y huecos) en su movimiento hacia los electrodos se pueden difundir aleatoriamente y recombinarse en el electrodo contrario contribuyendo a la pérdida de eficacia. Este efecto puede reducirse empleando una capa fotoactiva delgada situada entre dos electrodos con diferente función de trabajo que induzca un campo eléctrico a lo largo de la capa fotoactiva.



Figura 42. Fotografía de una célula solar plástica flexible de gran tamaño.

Una de las maneras más habituales de optimizar este diseño consiste en la mezcla homogénea de las entidades dadoras y aceptoras, de forma que cualquier punto del *composite* se encuentre a unos pocos nanómetros de la interfase donde

ocurren los procesos de generación de cargas, a este tipo de diseño se le conoce como *heterouniones masivas (bulk heterojunctions)*.^{62f,63a,65,64,66}

Desafortunadamente, en este tipo de capa activa aparecen fenómenos como la falta de miscibilidad entre los componentes y la formación de clusters (*clustering*) que conducen en poco tiempo, a la segregación de fases de ambos componentes y por tanto a la pérdida de eficacia en los dispositivos fabricados.^{65a,66} Una de las estrategias para solventar estos inconvenientes se encuentra el diseño de polímeros “doble cable”⁶⁷

La generación de polímeros doble cable consiste en la unión covalente de un polímero conjugado aceptor, conductor de electrones (*n*-cable), con una unidad dadora conductora de huecos (*p*-cable). En comparación con las heterouniones masivas el área de contacto entre la unidad dadora y la aceptora están maximizadas evitando el fenómeno de segregación de fases. Simultáneamente, la interacción dador/aceptor puede ser modulada variando la estructura química (naturaleza y longitud) de los fragmentos conductores y conseguir de este modo el aislamiento electrónico entre ambas entidades en el estado fundamental. En síntesis, esta aproximación lleva al nivel molecular la unión heterogénea *p-n*. Los requerimientos principales que los materiales doble cable deben cumplir para que sean útiles en fotovoltaica molecular son:

- Las dos unidades fotoactivas deben presentar propiedades electrónicas independientes entre sí (los cables no deben formar un cortocircuito).
- La transferencia electrónica fotoinducida entre las unidades debe generar estados metaestables con separación de carga de vida elevada que faciliten la fotogeneración de transportadores de carga.
- Solubilidad en disolventes orgánicos convencionales.

⁶⁵ a) A. J. Mozer, P. Denk, M. C. Scharber, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, P. Wagner, L. Lutsen, D. Vanderzande, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5235. b) L. M. Campos, A. Tontcheva, S. Günes, G. Sonmez, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, F. Wudl, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4031. c) F. B. Kooistra, J. Knol, F. Kastenberg, L. M. Popescu, W. J. H. Verhees, J. M. Kroon, J. C. Hummelen, *Org. Lett.* **2007**, 9, 551. d) B. C. Thompson, J. M. J. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 58.

⁶⁶ X. Yang, J. Loos, *Macromolecules* **2007**, 40, 1353.

⁶⁷ a) A. Cravino, N.S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1931. b) J. Roncali, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 483. c) Z. Tan, J. Hou, Y. He, E. Zhou, C. Yang, Y. Li, *Macromolecules* **2007**, 40, 1868.

1.2. Aproximación a la síntesis de polímeros de PPV por reacción de Gilch a partir de ftalocianinas convenientemente sustituidas

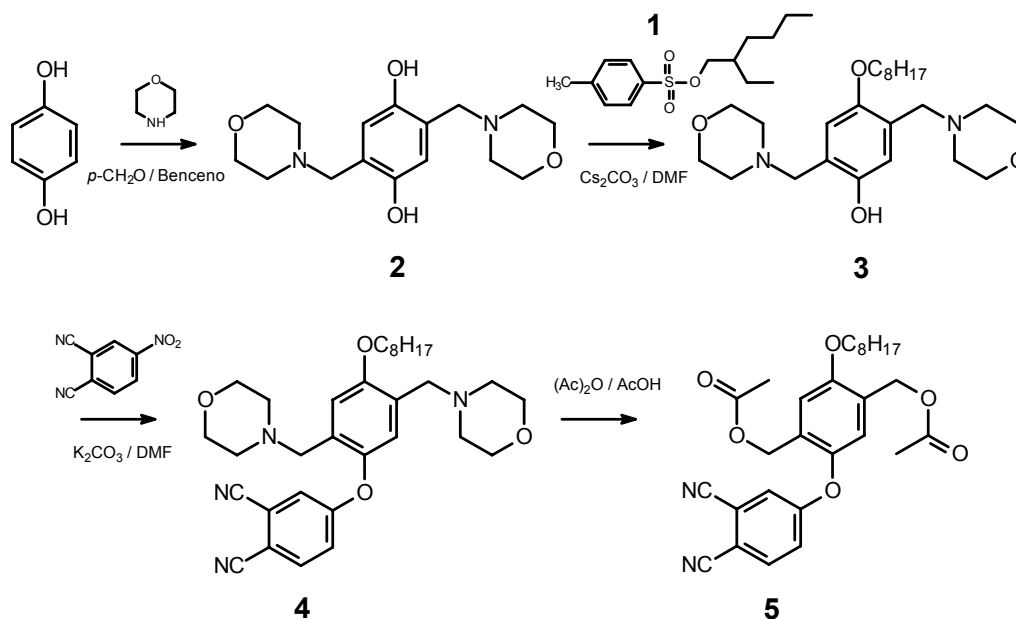
1.2.1. Síntesis de precursores poliméricos

1.2.1.1. Síntesis de ftalocianinas

1.2.1.1.1. Síntesis de ftalonitrilos

La síntesis de los precursores se realizó siguiendo diferentes procedimientos bibliográficos o nuevas rutas específicamente diseñadas.

Para la preparación de 4[(4-(2-etil)hexiloxi-2,5-bis(metilacetoxi)]fenoxiftalonitrilo (**5**) se siguió el esquema sintético descrito a continuación:

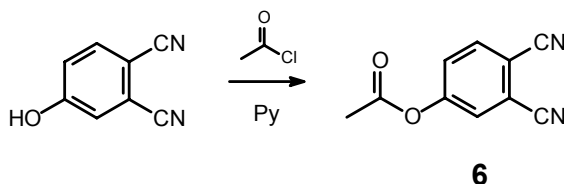


Esquema 1. Ruta sintética para la obtención de ftalonitrilo **5**.

El compuesto **2** se sintetizó mediante una doble sustitución electrófila aromática de la 1,4-dihidroquinona con paraformaldehído y morfolina. La monoalquilación de **2** en condiciones anhidras condujo al compuesto **3**. Como agente alquilante se utilizó el sulfonato **1**, al que se accedió por reacción de 2-etil-1-hexanol y

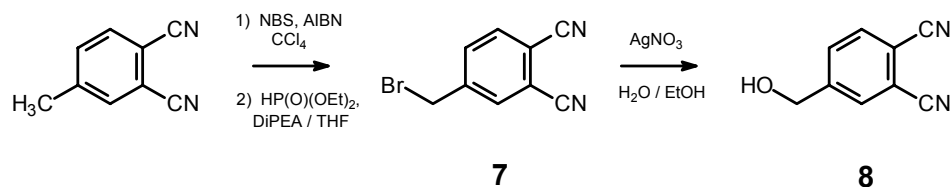
cloruro de *p*-toluensulfonilo.⁶⁸ A continuación, una reacción de *ipsosustitución* de 4-nitroftalonitrilo utilizando el derivado **3** como reactivo permitió la obtención del ftalonitrilo **4**. El tratamiento final con ácido acético glacial y anhídrido acético a reflujo condujo a la sustitución de los grupos morfolino por grupos acetoxilo, llegándose al último compuesto de esta ruta sintética, el ftalonitrilo **5**, con un rendimiento global del 29%.

Por acetilación de 4-hidroxiftalonitrilo con cloruro de acetilo en piridina anhidra a 0 °C se accedió al 4-acetoxiftalonitrilo (**6**) con un rendimiento del 60% (*Esquema 2*).



Esquema 2. Síntesis de 4-acetoxiftalonitrilo (6).

Para la obtención del ftalonitrilo **8** se partió de 4-metilftalonitrilo, compuesto que se hizo reaccionar exhaustivamente con gran exceso de *N*-bromosuccinimida en presencia de AIBN. La mezcla resultante, formada por los productos de mono-, di- y tribromación bencílica [en proporciones relativas (1:2:1) por ¹H-RMN], se redujo de manera selectiva con dietilfosfito y DiPEA (diisopropiletilamina) al derivado monobromado **7**. Un tratamiento posterior con nitrato de plata condujo a 4-(hidroximetil)ftalonitrilo (**8**) con un rendimiento global del 39%.

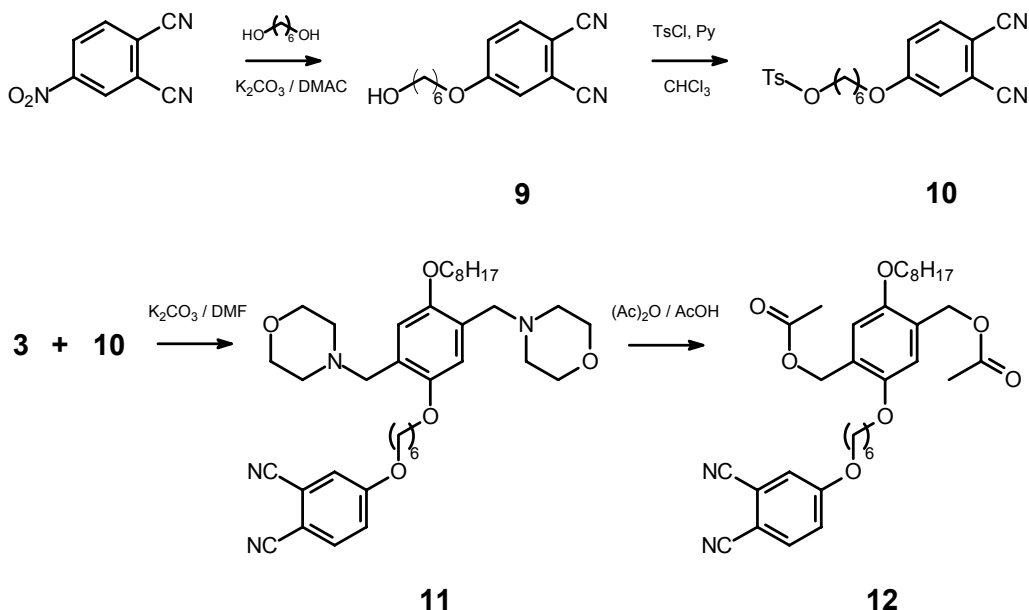


Esquema 3. Ruta sintética de 4-(hidroximetil)ftalonitrilo (8).

La ruta sintética para la preparación del ftalonitrilo **12** parte del alcohol **9**, obtenido por reacción de sustitución sobre el 4-nitroftalonitrilo con 1,6-hexanodiol. El alcohol **9** se transformó en el tosilato derivado que se utilizó como agente alquilante del compuesto **3**, dando lugar al derivado **11**. En la última etapa se sustituyeron los grupos morfolino por grupos acetoxilo, utilizando condiciones análogas a las que se emplearon

⁶⁸ G. W. Kabalka, M. Varma, R. S. Varma, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2386.

para la síntesis de **5** (Esquema 1), así se obtuvo el ftalonitrilo **12** con un rendimiento total del 25%.



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención de ftalonitrilo **12**.

Todos los precursores se caracterizaron utilizando las diferentes técnicas espectroscópicas ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, EM (IE) e IR-TF.

1.2.1.2 Síntesis de ftalocianinas asimétricas sustituidas por dos grupos diclorometilo

Las ftalocianinas asimétricas de tipo A_3B se prepararon por condensación cruzada de dos ftalonitrilos adecuadamente sustituidos en proporciones estadísticas 1:3. La cantidad del ftalonitrilo mayoritario en ciertos casos se incrementó en función de la reactividad del ftalonitrilo minoritario.

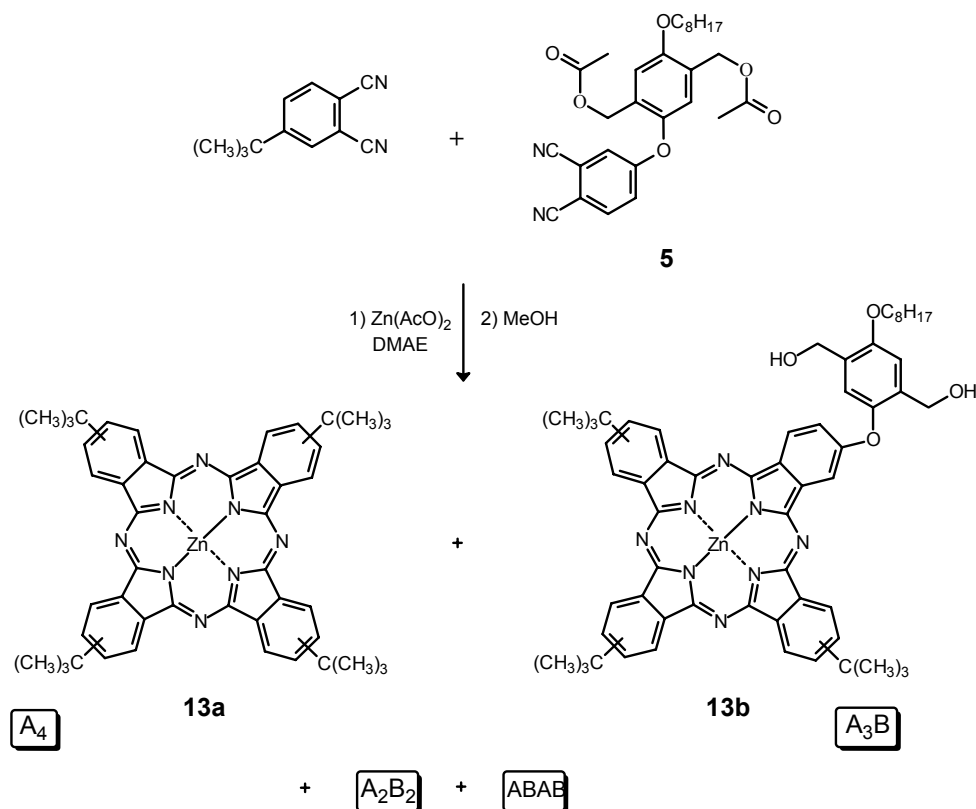
Las ftalocianinas que se describen a continuación se han sintetizado a partir de los ftalonitrilos descritos anteriormente (**5**, **6**, **8** y **12**) utilizando 4-*tert*-butilftalonitrilo como segundo ftalonitrilo, en presencia de una sal metálica, generalmente de cinc ($\text{Zn}(\text{AcO})_2$ o ZnCl_2), y como disolvente *N,N*-dimetilaminoetanol (DMAE) calentando a temperatura de reflujo. Se han elegido los grupos *tert*-butilo presentes en los tres anillos de isoindol restantes al que porta el grupo funcional de las ftalocianinas A_3B por la solubilidad que confieren en la mayoría de los disolventes comunes, y porque favorecen la disminución a la agregación de las ftalocianinas, facilitando su separación

cromatográfica. Se ha optado por los ftalocianinatos de cinc por la experiencia que nuestro grupo de investigación posee en este tipo de derivados metalados de ftalocianinas. Por otra parte, ftalocianinatos como los de cobalto(II) son más inestables, tienen mayor tendencia a la agregación y se obtienen con menor rendimiento. En el caso de los ftalocianinatos de níquel(II) se ha puesto de manifiesto que desactivan los estados excitados por su carácter paramagnético que impide el estudio fotofísico de los complejos metálicos derivados. Además, el átomo de cinc ha demostrado actividad en procesos de transferencia electrónica y de energía.⁶⁹

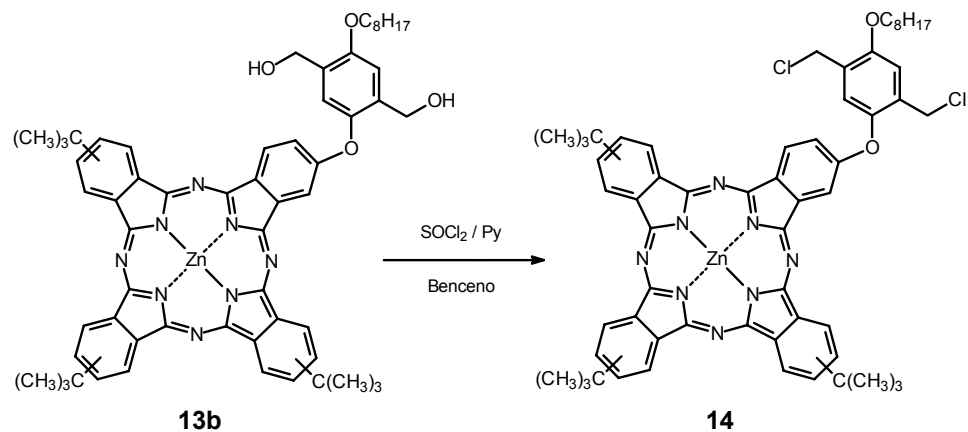
La condensación de 4-*terc*-butilftalonitrilo con el ftalonitrilo **5** en una proporción 4:1, en presencia de $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ y a reflujo de DMAE, condujo a una mezcla estadística de ftalocianinatos de cinc. (*Esquema 5*). La ftalocianina asimétrica **13b** se separó de la mezcla de reacción por cromatografía en columna de sílica-gel empleando como eluyente una mezcla de hexano/dioxano (2:1). Los grupos hidroxilo presentes en la molécula se originan en el curso de la reacción durante el proceso de ciclotetramerización, debido a la presencia de la sal metálica y el disolvente alcohólico (DMAE primero y MeOH después), obteniéndose el ftalocianinato de Zn(II) con un rendimiento del 45%.

Todas las ftalocianinas y ftalocianinatos derivados que se describen en esta memoria de tesis se obtuvieron como mezclas de regioisómeros que no se pudieron separar, no es de esperar que la distribución de regioisómeros afecte a las propiedades electrónicas u ópticas de los diferentes compuestos.

⁶⁹ a) N. Kobayashi, H. Ogata, N. Nonaka, E. A. Lukyanets, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5123. b) T. Nyokong, *Coord. Chem Rev.* **2007**, 1707.

Esquema 5. Síntesis de ftalocianina **13b**.

La ftalocianina sustituida por dos grupos diclorometilo **14** se preparó por sustitución nucleófila de los grupos hidroxilo de **13b** por átomos de cloro utilizando cloruro de tionilo y piridina en benceno seco (Esquema 6). Tras purificación por cromatografía en columna [SiO_2 , hexano/dioxano (4:1)] se obtuvo **14** con un rendimiento del 81%.



Esquema 6. Síntesis de una ftalocianina portadora de dos grupos diclorometilo **14**.

Las ftalocianinas obtenidas **13b** y **14** son sólidos brillantes de coloración azul oscuro y se han caracterizado por ^1H -RMN, UV-Vis, EM (MALDI), IR-TF y análisis elemental.

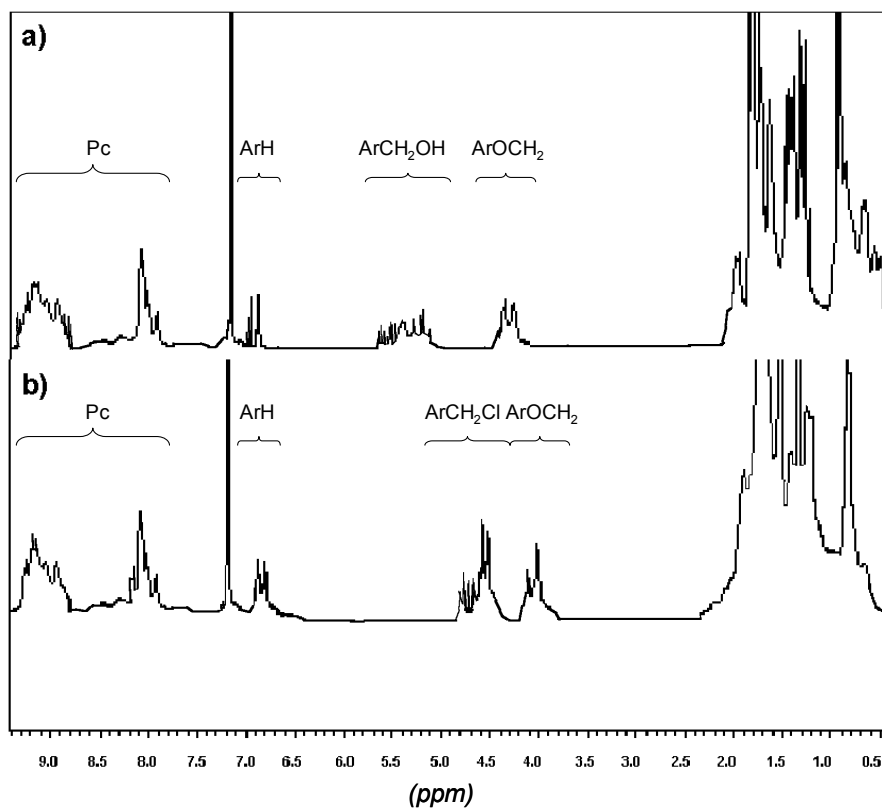


Figura 43. Espectros de ^1H -RMN de ftalocianinas (a) **13b** y (b) **14** en CDCl_3 .

En los espectros de ^1H -RMN representados en la *Figura 43* se pueden distinguir las señales de los protones aromáticos correspondientes a los anillos ftalocianínicos y bencénicos, entre 9.5-6.8 ppm, se observa así mismo la señal del metileno unido al oxígeno de éter alrededor de 4.1 ppm, mientras que el metileno unido a los grupos hidroxilo y fenilo de **13b** aparece a 5.6-5.0 ppm, y cuando está unido al átomo de cloro a 4.3-3.8 ppm en el caso de **14**. Los protones de la cadena alquílica se observan a 2.0-0.8 ppm junto con las señales de los grupos *tert*-butilo de la ftalocianina. Además, hay que comentar que todas las señales se presentan en forma de multiplete debido a la variedad de regioisómeros que componen cada compuesto.

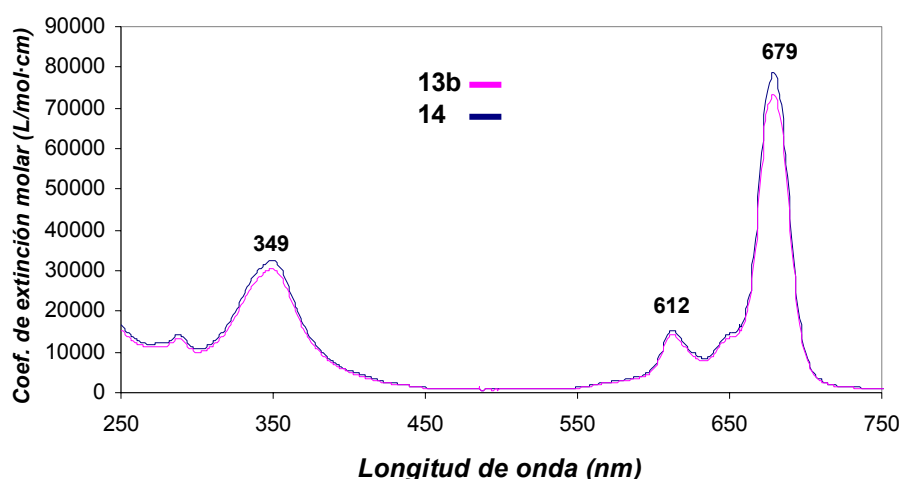
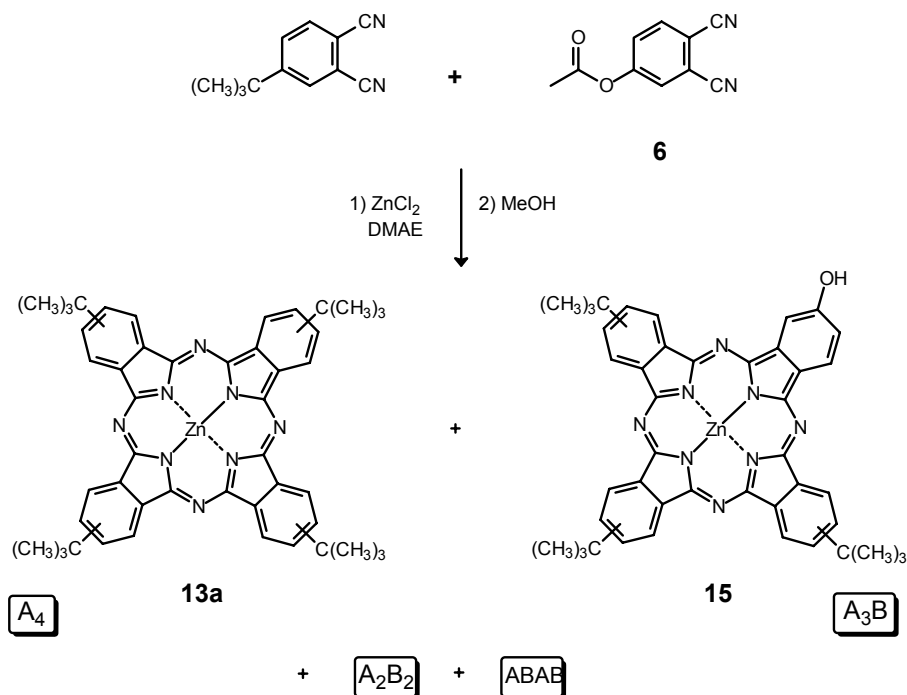


Figura 44. Espectro de absorción UV-Vis en THF de ftalocianinas 13b (rosa) y 14 (azul).

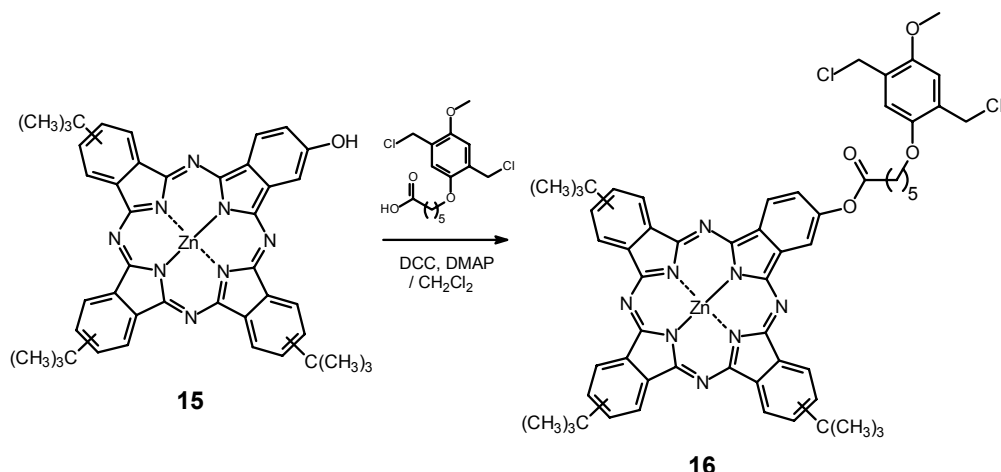
En lo que respecta a los espectros de UV-Vis realizados en THF (*Figura 44*) se observa que las bandas absorción de ambos derivados aparecen prácticamente a las mismas longitudes de onda, lo cual confirma que no se ha producido ninguna alteración en la estructura electrónica del anillo conjugado de la ftalocianina al pasar del derivado **13b** a **14**. Las bandas B aparecen a 349 nm, mientras que las bandas Q y vibrónica lo hacen a 679 y 612 nm, respectivamente.

Los espectros de masas (MALDI) confirman la formación de los dos compuestos, así en el caso de **13b** se observan los picos correspondientes a $[\text{M}]^+$ y $[\text{M}+\text{H}]^+$, y para el derivado diclorado **14** además de $[\text{M}]^+$.



Esquema 7. Síntesis de hidroxiftalocianina 15.

De manera equivalente al caso anterior, se preparó la ftalocianina **15** (Esquema 7). En primer lugar se intentó obtener por ciclotetramerización directa de 4-hidroxiftalonitrilo con un exceso de 4-*tert*-butilftalonitrilo (1:3), en un ligero exceso de varias sales de cinc [ZnCl_2 y $\text{Zn}(\text{AcO})_2$] y a reflujo de DMAE, no detectándose la formación del derivado **15**. Cuando se utilizó el acetato derivado **6** como uno de ftalonitrilos precursores, se pudo identificar y aislar la ftalocianina derivada **15** con un rendimiento del 5%. Al emplear un exceso de 4-*tert*-butilftalonitrilo (1:5) y como sal metálica ZnCl_2 , el rendimiento aumentó a un 10%, después de la separación cromatográfica en columna (SiO_2 hexano/THF, 4:1). Durante el proceso de ciclotetramerización se produjo también una reacción de transesterificación, desprotegiéndose el grupo hidroxilo presente en la molécula.



Esquema 8. Síntesis del ftalocianinato de cinc 16

La hidroxiftalocianina anterior **15** se sometió a una reacción de esterificación, en presencia de DCC (diciclohexilcarbodiimida) y DMAP (*N,N*-dimetilaminopiridina) como base siguiendo procedimientos bibliográficos en derivados más simples,⁷⁰ y utilizando el ácido 6-(2,5-bis(clorometil)-4-metoxifenoxi)hexanoico.^{71,72} De este modo, y tras separación cromatográfica [SiO_2 y hexano/THF (3:1)] se obtuvo el éster de ftalocianina **16** portador de dos grupos diclorometilo con un rendimiento del 85% (*Esquema 8*).

Ambos derivados ftalocianínicos **15** y **16** se caracterizaron utilizando las diferentes técnicas espectroscópicas [^1H -RMN, UV-Vis., EM (MALDI), IR-TF y análisis elemental].

⁷⁰ a) W. Steglich, G. Höfle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, 8, 981. b) A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Letters*, **1978**, 46, 4475. c) B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 522.

⁷¹ Sintetizado por la Dra. I. Van Severen durante la realización de su tesis doctoral en el Research Group Organic and Polymeric Chemistry dirigido por el Prof. Dirk Vanderzande del Instituut voor Materiaalonderzoek, Faculteit Wetenschappen, Universiteit Hasselt, Diepenbeek, Bélgica.

⁷² a) A. Fujii, T. Sonoda, K. Yoshino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, 39, L249.9. b) T. Sonoda, T. Fujisawa, K. Yoshino, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 3227. c) A. Fujii, T. Sonoda, T. Fujisawa, R. Ootake, K. Yoshino, *Synth. Met.* **2001**, 119, 18.

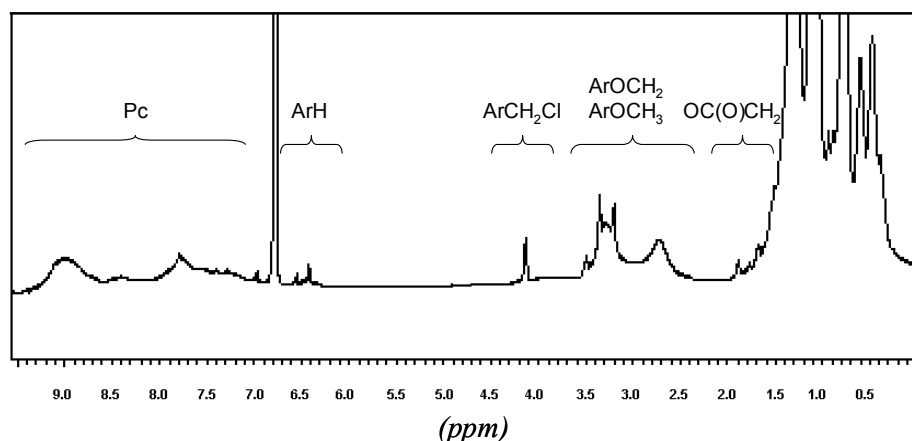


Figura 45. Espectro de ^1H -RMN de **16** en CDCl_3 .

En el espectro de ^1H -RMN (Figura 45) destacan, especialmente, las señales de los metilenos unidos a los átomos de cloro, las correspondientes al metilo del éter aromático y del grupo metileno unido al segundo éter aromático, además se pueden apreciar, como señales anchas, las debidas a los protones aromáticos de la ftalocianina y del anillo bencénico.

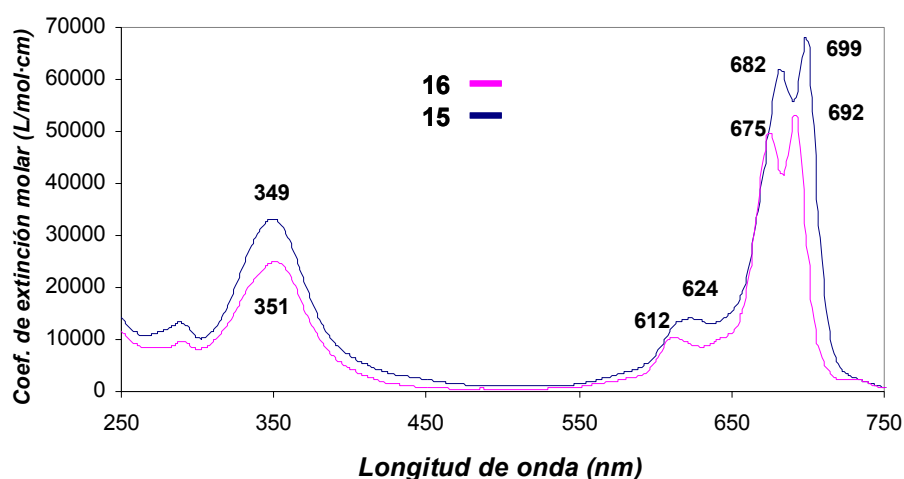
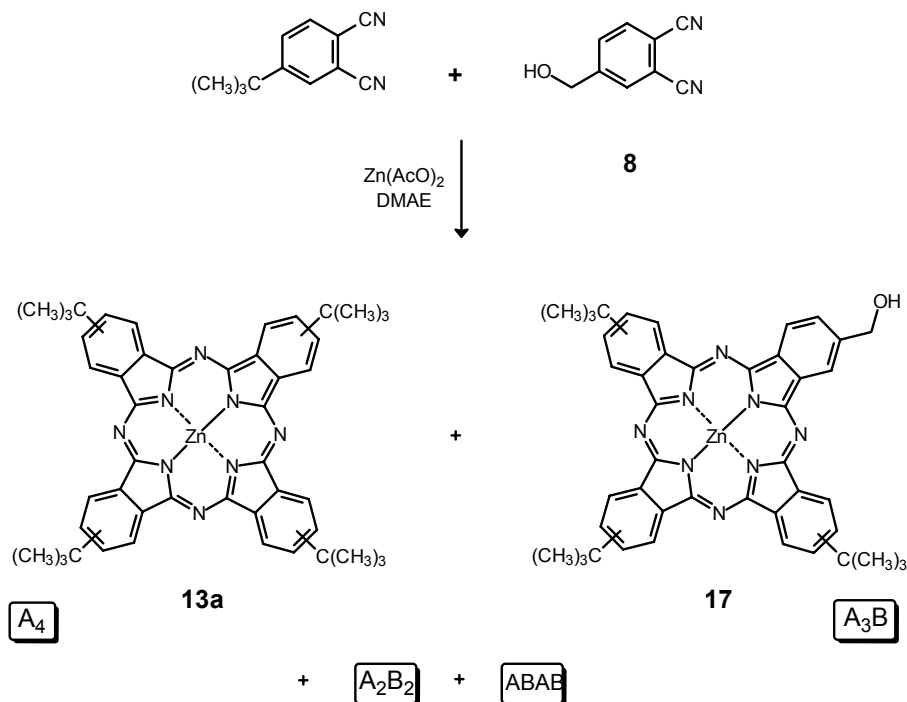


Figura 46. Espectros de absorción UV-Vis en THF de ftalocianinas **15** (azul) y **16** (rosa).

En los espectros de UV-Vis (Figura 46) destaca el desdoblamiento de la banda Q, este desdoblamiento se presenta en ftalocianinas asimétricas (tipo A_3B) en las que

el sustituyente además de producir asimetría permite una conjugación con el anillo de ftalocianina.⁷³ Asimismo, al pasar de **15** a **16** se produce un desplazamiento de la banda Q de 7 nm hacia el azul, debido a la disminución de la conjugación por la presencia del grupo carbonilo en posición contigua al átomo de oxígeno.

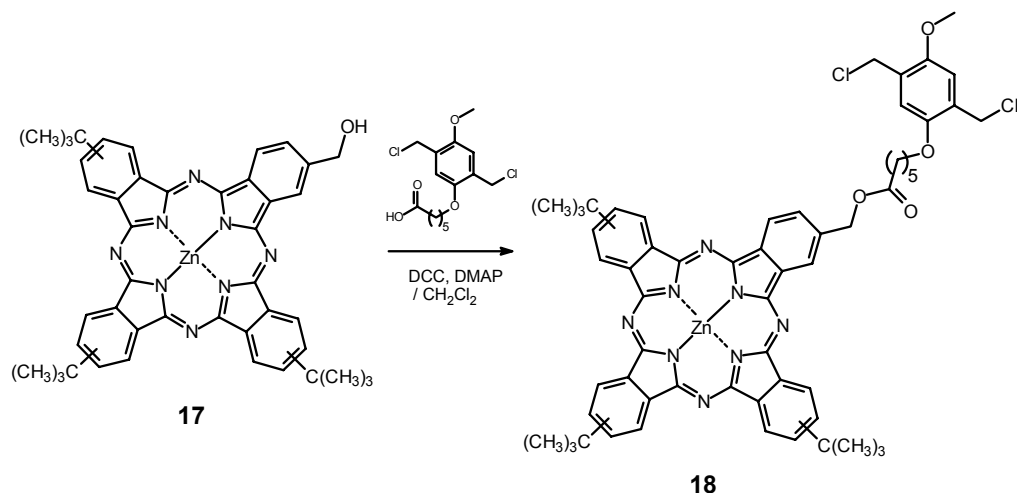
Los espectros de masas (MALDI) de las dos ftalocianinas **15** y **16** presentan la distribución isotópica esperada ionizando principalmente como M⁺.



Esquema 9. Síntesis de hidroximetilftalocianina **17**.

Por otra parte, se sintetizó hidroximetilftalocianina **17** a partir de 4-(hidroximetil)ftalonitrilo (**8**) con 4-*tert*-butilftalonitrilo (1:3), utilizando Zn(AcO)₂ como sal metálica y calentando a reflujo de DMAE (Esquema 9). Después de la separación cromatográfica en columna (SiO₂ hexano/dioxano, 2:1), se llegó al derivado ftalocianínico con un rendimiento del 45%, rendimiento muy bueno en la síntesis de una ftalocianina asimétrica preparada por condensación cruzada de dos ftalonitrilos. Este hecho se puede explicar en función de una elevada reactividad del ftalonitrilo **8** en el proceso de ciclotetramerización, así como a una buena separación por cromatografía debido a la presencia del grupo funcional hidroxilo.

⁷³ Andreas Gouloumis, Tesis Doctoral, **2002**, Universidad Autónoma de Madrid.



Esquema 10. Síntesis de la ftalocianina **18**.

La ftalocianina **17** se transformó en el éster **18** (Esquema 10) por acoplamiento con el ácido 6-(2,5-bis(clorometil)-4-metoxifenoxi)hexanoico^{71,72} utilizando las mismas condiciones que en el compuesto **16** (ver pág. 83). Una separación cromatográfica en columna (SiO₂ hexano/THF, 2:1) permitió la obtención del derivado diclorometilo **18** con un rendimiento del 95%.

Los derivados ftalocianínicos **17** y **18** presentaron el mismo aspecto físico que los anteriormente preparados, e igualmente se identificaron por ¹H-RMN, UV-Vis., EM (MALDI), IR-TF y análisis elemental.

En el espectro de ¹H-RMN (Figura 47) de **17** hay que destacar especialmente, además de las señales de los protones aromáticos, la señal a 4.67 ppm debida al grupo metileno entre el grupo hidroxilo y el anillo de ftalocianina. En el caso del compuesto **18** esta señal se desplaza a campos más bajos (5.9-5.2ppm). Por otra parte también se pueden observar las señales correspondientes a los grupos metilenos unidos a los átomos de cloro, la debida al metileno del éter fenólico, y la del grupo metoxilo.

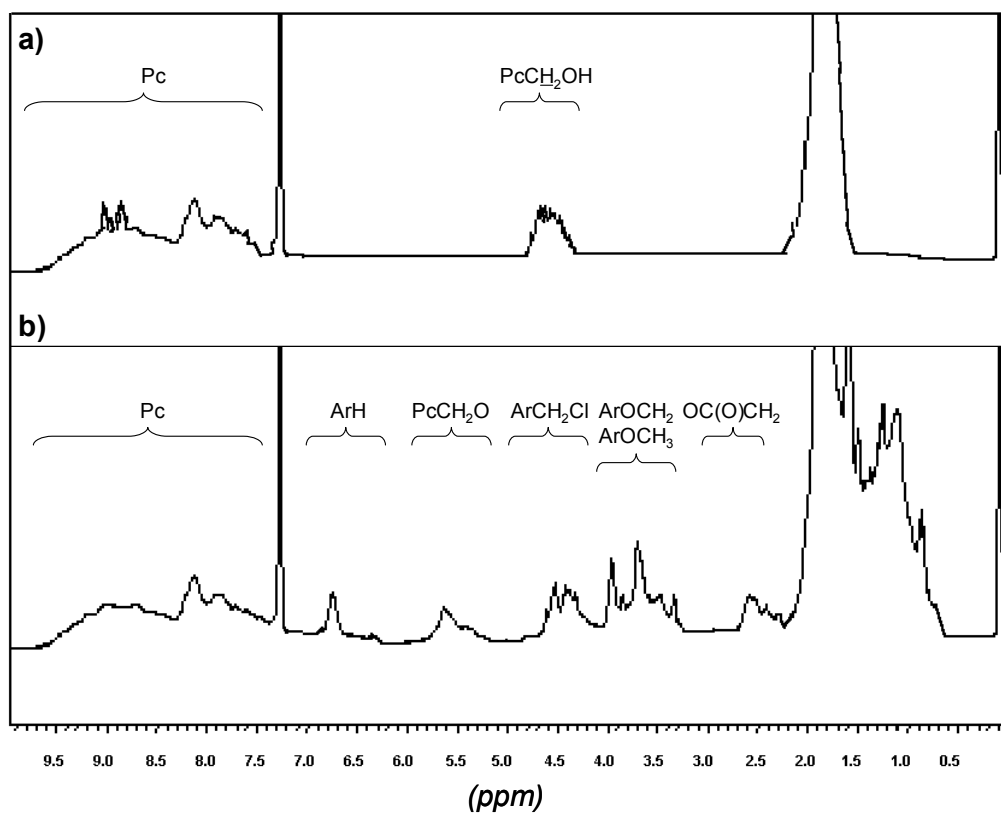


Figura 47. Representación de los espectros de ^1H -RMN en CDCl_3 de los derivados (a) 17 y (b) 18.

Los espectros de UV-Vis de ambos compuestos son muy referibles (Figura 48).

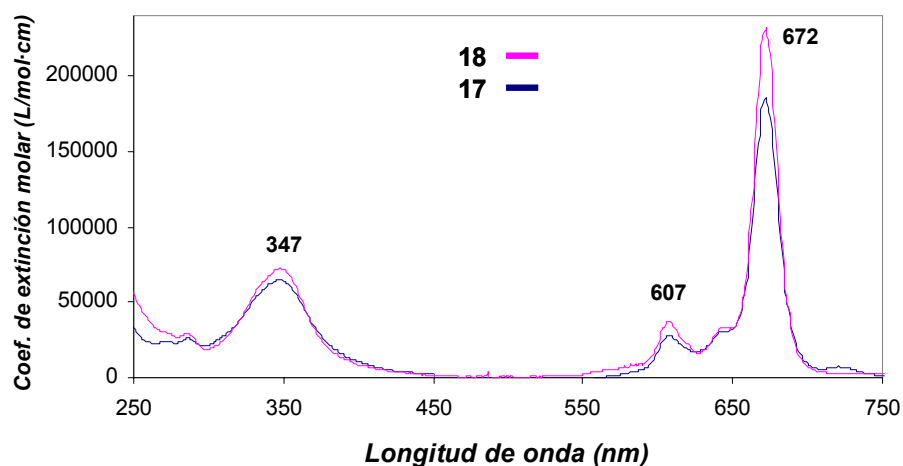
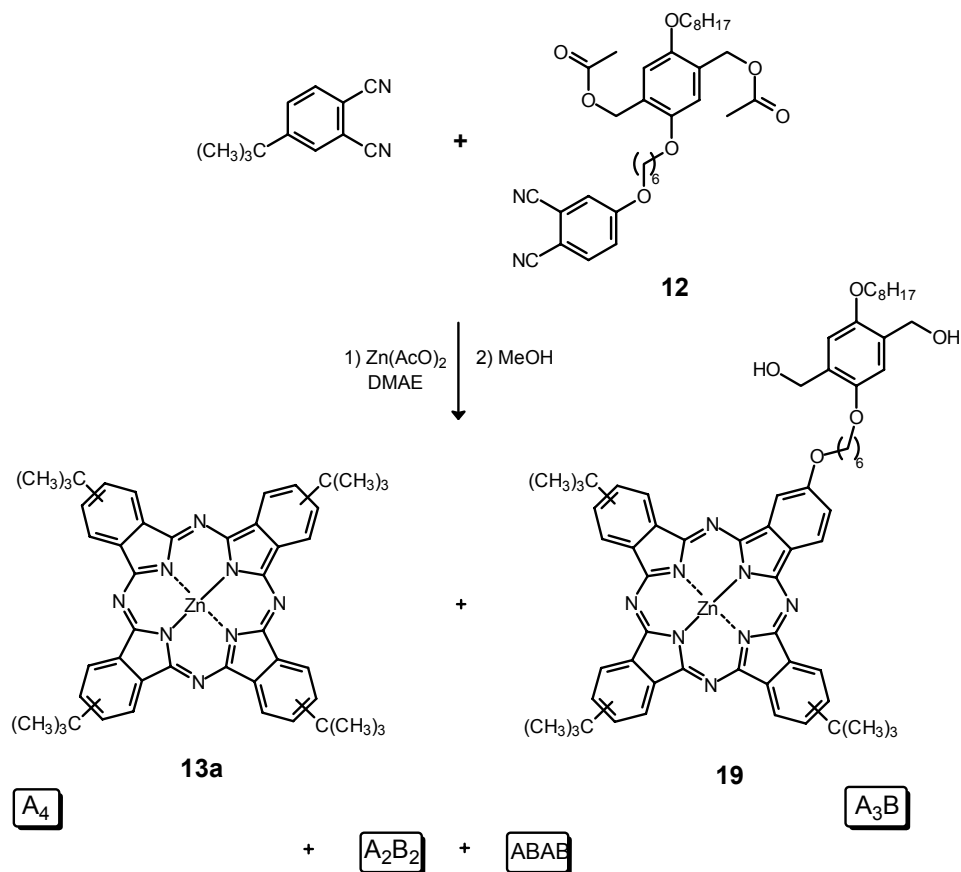


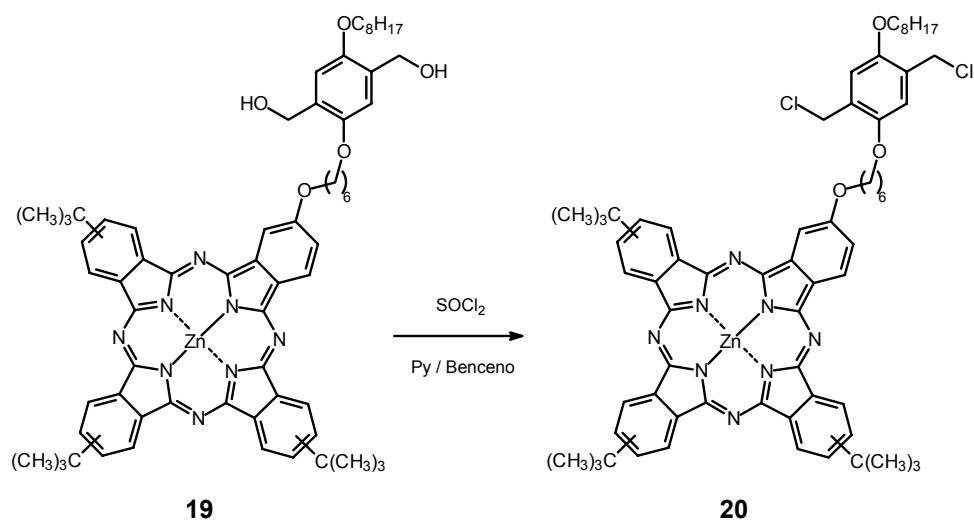
Figura 48. Espectro de UV-Vis. de las ftalocianinas **17** (en azul) y **18** (en rosa) en THF.

La espectrometría de masas (MALDI) confirma también la formación y transformación entre ambos compuestos.

La obtención de la ftalocianina **19** se llevó a cabo por ciclotetramerización del ftalonitrilo **12** y 4-*terc*-butilftalonitrilo en condiciones estadísticas, en presencia de $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ en ligero exceso y DMAE como disolvente. Se llegó a la ftalocianina **19** después de separación por cromatografía en columna (SiO_2 hexano/dioxano, 2:1) con un rendimiento del 37%. De manera similar a los derivados ftalocianínicos ya descritos, los grupos hidroxilo se desprotegieron en el curso de la ciclotetramerización (*Esquema 11*).

Esquema 11. Síntesis de ftalocianina **19**.

La dihidroximetilftalocianina **19** se transformó en la diclorometilftalocianina **20** siguiendo el mismo tratamiento que para la ftalocianina **13b**, (ver pág. 79). Después de purificación cromatográfica se llegó a **20** con un rendimiento del 57% (Esquema 12)



Esquema 12. Síntesis de ftalocianina **20**.

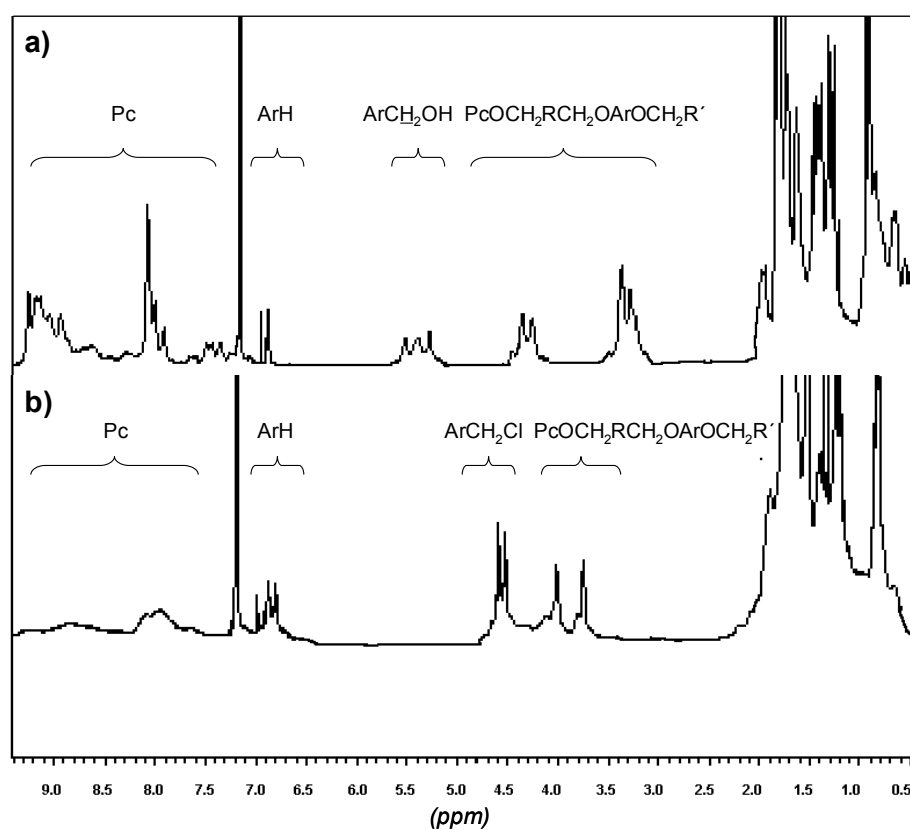


Figura 49. a) y b) Espectros de ^1H -RMN en CDCl_3 de **19** y **20**, respectivamente.

En los espectros de ^1H -RMN (*Figura 49*) de los compuestos **19** y **20** se observan las señales de los protones aromáticos de la ftalocianina y del anillo bencénico. También se puede ver una serie de multipletes entre 4.4 y 3.2 ppm correspondientes, en ambos casos, a los tres grupos metilenos unidos a oxígeno de éter. En el espectro de **19** las señales de los metilenos unidos a los grupos hidroxilo y fenilo aparecen a 5.5-5.1 ppm, mientras que en el derivado **20**, que están unidos a átomos de cloro, se presentan a 4.8-4.3 ppm.

Los espectros de UV-Vis representados en la *Figura 50*. de **19** a **20** son prácticamente equiparables, de manera referible a los que presentaban los compuestos **13b** y **14** (pág. 81)

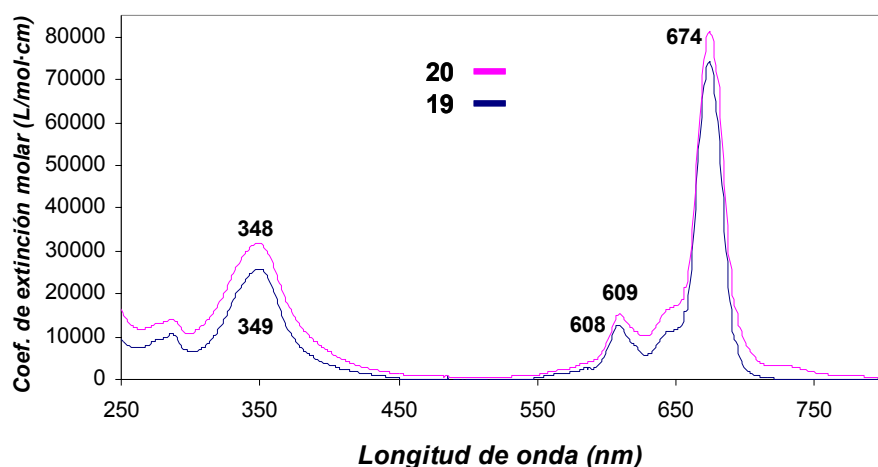


Figura 50. Espectros de absorción UV-Vis. en THF de las ftalocianinas 19 (azul) y 20 (rosa).

Los espectros de masas (MALDI) también corroboran las estructuras de **19** y **20** mostrando los picos esperados como en los casos anteriores.

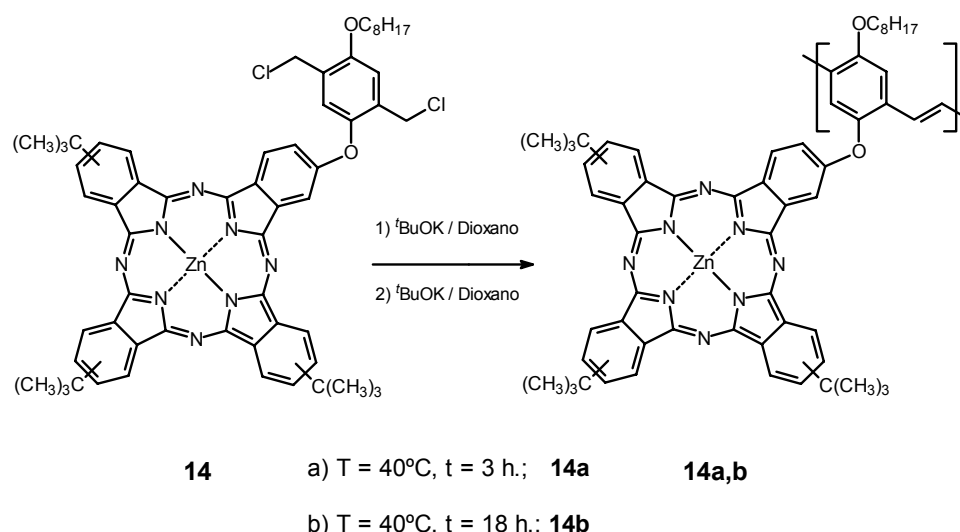
1.2.2. Intentos de síntesis de homopolímeros y heterocopolímeros

Como se comentó en la introducción del capítulo, una de las reacciones más importantes y útiles que habitualmente se emplea a nivel industrial y en investigación para la síntesis de polímeros derivados de poli(*p*-fenilenvinileno) es la reacción de Gilch.¹⁸⁻²¹ El precursor portador de dos grupos diclorometilo polimeriza en medio básico a través de dos etapas; en la primera, las cadenas poliméricas se forman por reacción

de polimerización en cadena *vía radicalica* (mayoritaria),²⁰ simultánea a una *vía aniónica* (minoritaria),²¹ conduciendo al polímero precursor no conjugado. En una segunda etapa, el exceso de base genera -por sucesivas eliminaciones 1,2 a lo largo de las cadenas poliméricas- el esqueleto molecular conjugado de PPV.

A continuación se detalla el tratamiento empleado y los resultados obtenidos en las reacciones de (co)polimerización de los derivados ftalocianínicos **14**, **16**, **18** y **20**. Los productos de reacción fueron estudiados por espectroscopía UV-Vis, IR-TF y GPC (GPC acoplado con detector de UV-Vis, y empleando THF como disolvente).⁷⁴

La primera reacción de polimerización se realizó sobre el derivado ftalocianínico **14** (*Esquema 13*). Se utilizaron las condiciones de reacción de Gilch: adición de base (en exceso) en dos partes, tiempo de reacción de 3 h. y temperatura constante de 40 °C. Siguiendo estas condiciones no se obtuvieron resultados positivos, recuperándose la mayor parte del producto de partida. La pequeña parte que sí reaccionó se analizó por GPC (utilizando THF como disolvente).



Esquema 13. Intentos de síntesis de homopolímeros de PPV derivados de 14, (a) 14a y (b) 14b.

Los resultados obtenidos revelaron que la muestra estaba formada por dos fracciones poliméricas de distinto peso molecular. La primera de ellas, **14aF1** a menor tiempo de retención (12.8–15.8 minutos) y con un área de 877 u., exhibe los valores promedio que se detallan en la *Tabla 2*:

⁷⁴ Esta última técnica se empleó con la ayuda y supervisión del Dr. Thomas Cleij y la Dra. Ineke Van Severen en colaboración con el grupo de investigación belga dirigido por el Prof. Dirk Vanderzande.

Precursor	M _w	M _n	PD
14aF1	80945	36498	2.218

Tabla 2. Parámetros de la fracción polimérica de **14a-F1** de alto peso molecular.

En segundo lugar eluye la fracción **14aF2** mayoritaria (Tabla 3):

Precursor	M _w	M _n	PD
14aF2	2840	814	3.487

Tabla 3. Parámetros de la fracción polimérica de **14a-F2** de bajo peso molecular.

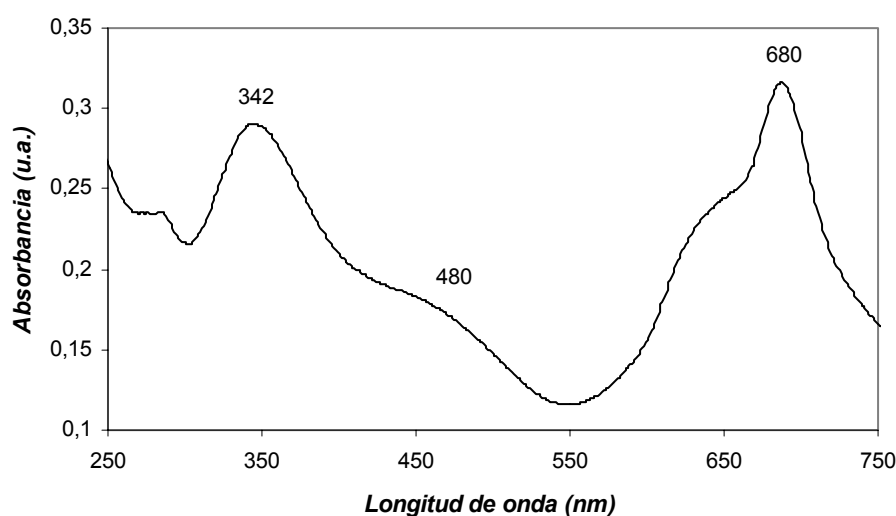


Figura 51. Espectro de UV-Vis. de la fracción de alto peso molecular **14aF1** en THF.

El espectro de UV-Vis (THF) de la muestra analizada (Figura 51) pone de manifiesto la posible formación de cadenas poliméricas (absorción a 480 nm). Posiblemente, la pequeña proporción con que se obtiene esta fracción sea debida a la baja reactividad en la polimerización por la presencia de un grupo muy voluminoso, como es la ftalocianina, en posición 2 relativa a uno de los grupos clorometilo.

Posteriormente, se forzaron las condiciones elevando la temperatura a 100 °C, una vez adicionada la base, y el tiempo de reacción (18 h) (Esquema 13b).^{22b} Por GPC se observó que la muestra estaba formada por dos fracciones de distinto peso molecular. La primera, **14bF1** a menor t_R (13.5–15.2 minutos) con un \bar{M}_p de 94974 u., presentó los valores promedio que se exponen en la Tabla 4:

Precursor	M _w	M _n	PD
14bF1	100253	67901	1.476

Tabla 4. Parámetros de la fracción polimérica de **14bF1** de alto peso molecular.

A mayor tiempo de retención (t_R) (15.9-19.0 minutos) se obtuvo **14bF2** mayoritaria (\hat{a}_p ; área de pico = 14798 u.) (Tabla 5):

Precursor	M _w	M _n	PD
14bF2	1082	802	1.350

Tabla 5. Parámetros de la fracción polimérica **14b-F2** de bajo peso molecular.

Los datos de la Tabla 5 indicaron que la fracción **14b-F2** era, principalmente, monómero de partida (con un peso molecular de 1063.48) que no se eliminó en el tratamiento de purificación posterior a la polimerización, su presencia puede sugerir la existencia de fuertes interacciones por fuerzas de π -stacking entre las moléculas de ftalocianina y las del esqueleto molecular de PPV formado.

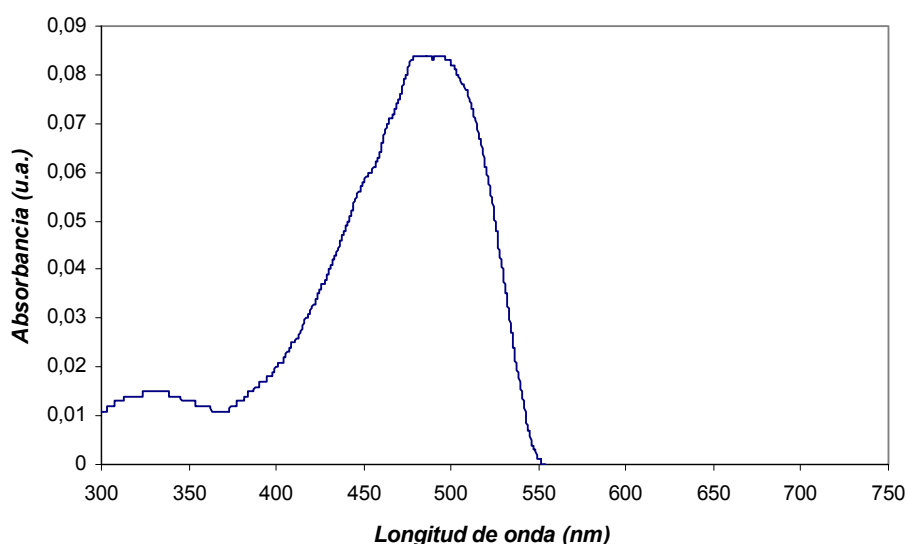
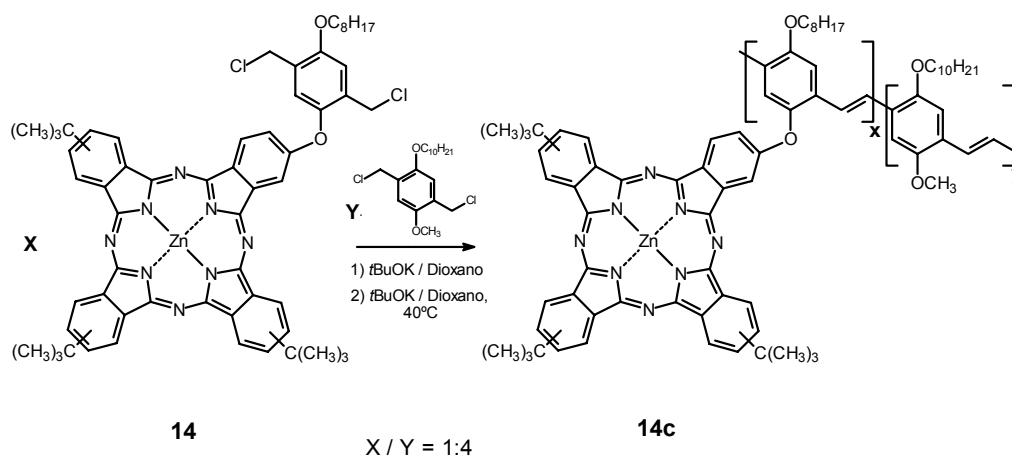


Figura 52. Espectro de UV-Vis. de la fracción de alto peso molecular **14bF1** en THF.

En el espectro de UV-Vis. de la fracción de alto peso molecular (Figura 52) (ver Tabla 4) eluida de la GPC, se observa una única absorción correspondiente a la transición π - π^* del esqueleto conjugado de PPV. Estos resultados indican que

probablemente sólo se habría obtenido un polímero conjugado derivado de PPV sin que lleve subunidades ftalocianínicas. Posiblemente, al forzar las condiciones de reacción temperatura y tiempo de reacción- el enlace éter entre el anillo de ftalocianina y el grupo bis(clorometil)benceno se rompiera, polimerizando éste último y liberando a la ftalocianina en algún derivado no identificado.

Resumiendo, ninguna de las reacciones en condiciones de Gilch condujeron a un derivado polimérico funcionalizado con ftalocianinas como producto mayoritario. El precursor o no reaccionaba o se degradaba, expulsando el fragmento ftalocianínico y polimerizando únicamente el grupo bis(clorometil)benceno. En el estudio por GPC solo se detectaban pequeñas fracciones de cadenas con un grado de funcionalización por ftalocianina mínimo.



Esquema 14. Intento de síntesis del copolímero 14c a partir de 14 y BCDM.

Como alternativa, y en vista de los resultados obtenidos, se intentó la preparación de un copolímero a partir de la ftalocianina **14** y 2,5-bis(clorometil)-4-metoxi-1-[(3,7-dimetil)octiloxi]benceno BCDM como segundo reactivo (comonómero), *Esquema 14*. Así, se podría tener un polímero que incorporase unidades de ftalocianina distribuidas de manera aleatoria pero de forma estadística (suponiendo igual reactividad) a lo largo de la cadena polimérica. La presencia de un gran número de subunidades de BCDM podría proporcionar una elevada solubilidad a los polímeros obtenidos.¹⁵

Se utilizaron las condiciones típicas de Gilch, obteniéndose una fracción polimérica que, después del tratamiento habitual de purificación, se analizó por GPC. El cromatograma muestra la existencia de dos productos en diferente proporción.

En primer lugar ($t_R = 13.0-15.1$ min.) y de forma minoritaria ($\bar{a}_p = 568$), eluye la fracción **14cF1** (Tabla 6), que contenía un material polimérico con las siguientes características de peso molecular y dispersidad en promedio:

Precursor	M_w	M_n	PD
14cF1	102154	70464	1.450

Tabla 6. Parámetros de la fracción polimérica de **14c-F1** de alto peso molecular.

Este material de alto peso molecular no pudo ser adicionalmente analizado mediante la técnica de GPC con detector de UV-Vis. ni tan siquiera para un simple UV-Vis. debido a que se empleó toda la cantidad obtenida soluble en la GPC de rutina.

A grandes t_R (15.4-18.4 minutos) y eluyendo en segundo lugar se obtiene una la fracción mayoritaria **14c-F2** ($\bar{a}_p = 70487$) con los parámetros promedio de peso molecular y su polidispersidad reflejados en la Tabla 7:

Precursor	M_w	M_n	PD
14c-F2	1580	1080	1.463

Tabla 7. Parámetros de la fracción polimérica de **14c-F2** de bajo peso molecular.

Se trata de una fracción de bajo peso molecular constituida, en promedio, por el precursor **14** y pequeños oligómeros formados por 2 o 3 unidades de PPV conteniendo alguna unidad ftalocianina.

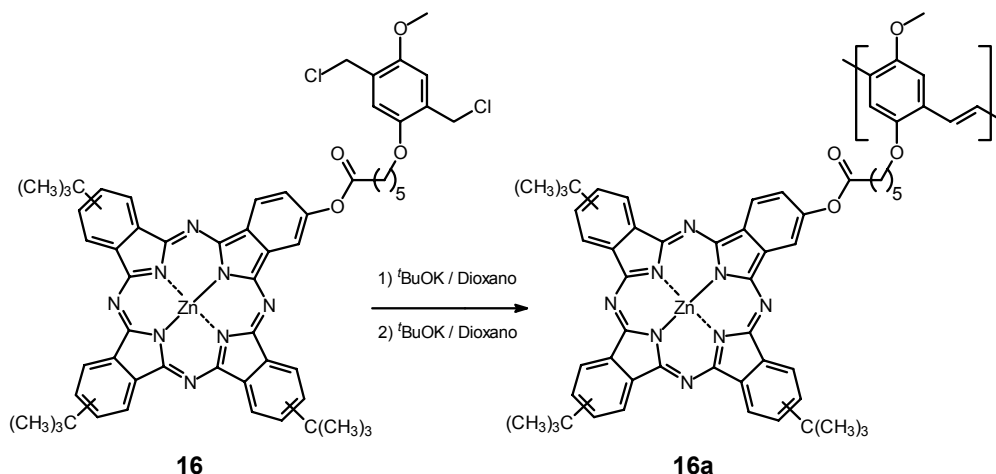
Según los datos obtenidos no se pudo determinar si la fracción polimérica era un heteropolímero con subunidades de ftalocianina o un polímero derivado del BCDM. Se puede concluir que el derivado ftalocianínico **14** no es un precursor adecuado para realizar homo- y heteropolimerizaciones bajo condiciones de Gilch. Probablemente, efectos estéricos y/o electrónicos podrían ser determinantes en la progresión de la reacción *vía radicalica*, o en la formación de un intermedio (tipo *p*-quinodimetano), provocando la baja reactividad en condiciones normales o en condiciones más exhaustivas la ruptura del precursor.

Por ello, se diseñaron nuevos derivados de ftalocianina, compuestos **16** y **18**, sustituidos también por grupos 1,4-bis(clorometil)fenilo lo suficientemente alejados del anillo ftalocianínico para que se alcance la polimerización sin que éste pueda interferir en el curso de la reacción.

En colaboración con el grupo de investigación del Prof. Vanderzande⁷¹ comentado anteriormente, se prepararon los derivados **16** y **18** debido a la experiencia

que tiene este grupo en polimerizaciones de derivados de 1,4-bis(clorometil)benceno funcionalizados lateralmente con un grupo éster.⁷⁵

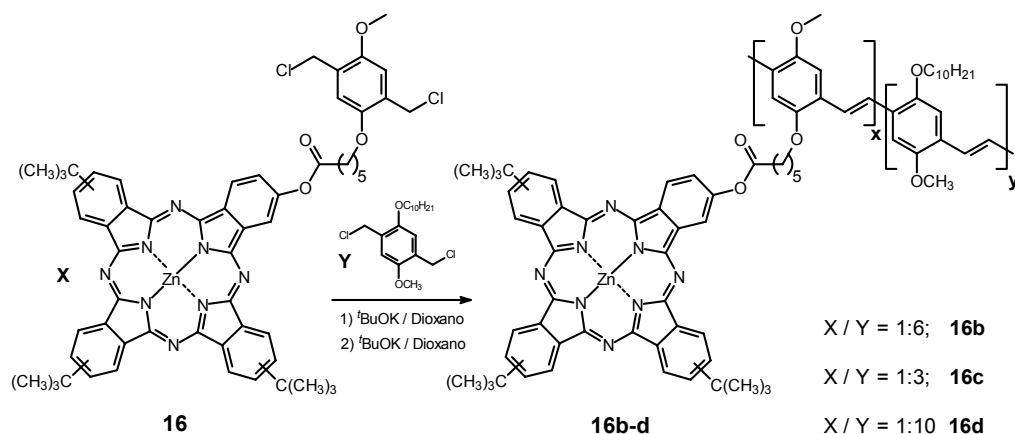
Para la homopolimerización del derivado ftalocianínico **16** hacia **16a** (*Esquema 15*) en las condiciones habituales, se utilizó un exceso de *tert*-butóxido potásico y temperatura suave, 40 °C durante 3 h. seguida de un aumento hasta 70 °C en 16 h., condujo finalmente a un sólido verdoso, soluble en MeOH que se decoloraba con el tiempo a una coloración verde amarillenta, compuesto que se identificó como un producto de degradación del anillo de ftalocianina del monómero de partida.



*Esquema 15. Intento de homopolimerización de la ftalocianina **16** al PPV **16a**.*

De manera equivalente se realizó la heteropolimerización del compuesto **16** con el comonómero BCDM, en proporciones (1:3), (1:6) y (1:10) que dieron lugar a **16b**, **16c** y **16d**, respectivamente (*Esquema 16*) como sólidos verdosos insolubles en MeOH y solubles en THF. Los espectros de UV-Vis. de cada uno de estos derivados muestra la presencia de una pequeña cantidad de ftalocianina para las heteropolimerizaciones en proporciones (1:3) y (1:10), aunque faltaba por determinar si ésta permanecía covalentemente unida al esqueleto polimérico o simplemente quedaba atrapada dentro del entramado polimérico. En el caso de la proporción (1:6) se obtenía el espectro de un polímero de PPV sin funcionalizar por ftalocianinas, sintetizado a partir del comonómero BCDM.

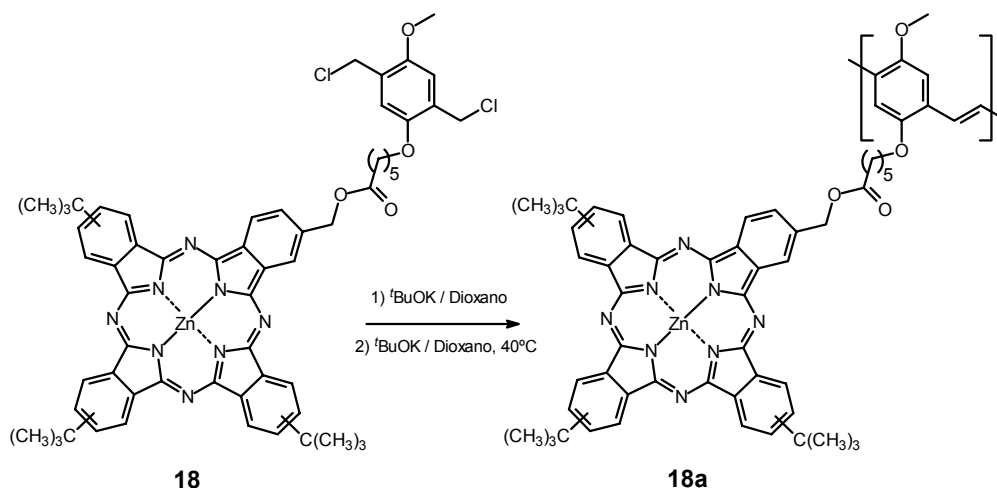
⁷⁵ I. Van Severen, F. Motmans, L. Lutsen, T. J. Cleij, D. Vanderzande, *Polymer* **2005**, 46, 5466.



Esquema 16. Intentos de copolimerización de la ftalocianina **16** con BCDM en proporciones (1:6) **16b**, (1:3) **16c**, y (1:10) **16d**.

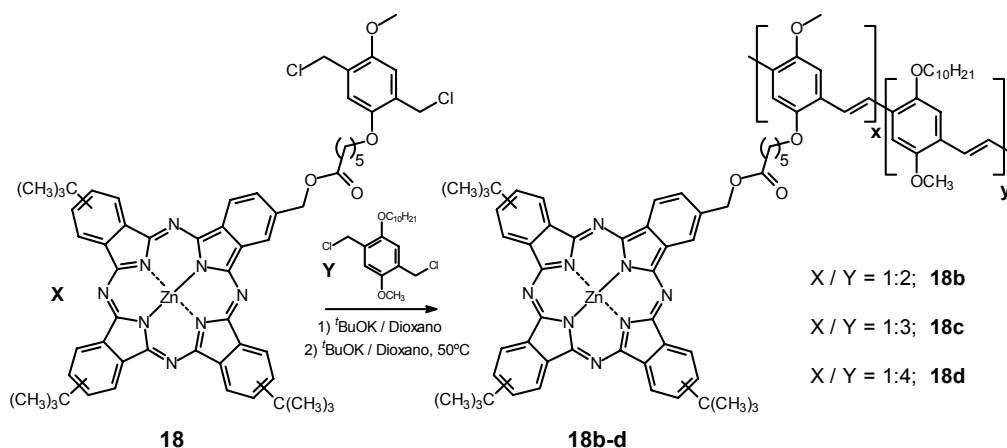
Del análisis de estos compuestos por GPC (acoplado con un detector de UV-Vis) se obtuvieron como resultados la presencia de fracciones de polímero por una parte y de ftalocianina por otra, mostrando que la ftalocianina permanecía atrapada dentro del ovillo polimérico, interaccionando con él por fuerzas no covalentes. Sólo una pequeña parte correspondería a restos o fracciones mínimas de oligómeros de peso molecular mayor que la ftalocianina y menor que el polímero, que habrían incorporado covalentemente unidades de ftalocianina en pequeña proporción.

Los intentos de homopolimerización del derivado ftalocianínico **18** (*Esquema 17*) condujeron a la obtención de la hidroximetilftalocianina de partida, compuesto **17**. Aunque la reacción se llevó a cabo bajo condiciones típicas de Gilch, baja temperatura una base impedida poco nucleófila como el *tert*-BuOK, y dioxano seco recién destilado, dio lugar al alcohol precursor por hidrólisis del éster **18**, según los datos obtenidos de los espectros de UV-Vis. y de IR, así como del estudio por GPC.



Esquema 17. Intentos de obtención de **18a por homopolimerización de **18****

También en este caso se intentó la síntesis de copolímeros en condiciones de Gilch -por heteropolimerización de **18** con BCDM- en diferentes proporciones (1:2), (1:3) y (1:4). (*Esquema 18*) Se pretendía así que la cinética de polimerización fuera lo suficientemente rápida y cuantitativa como para impedir la hidrólisis del precursor ftalocianínico.



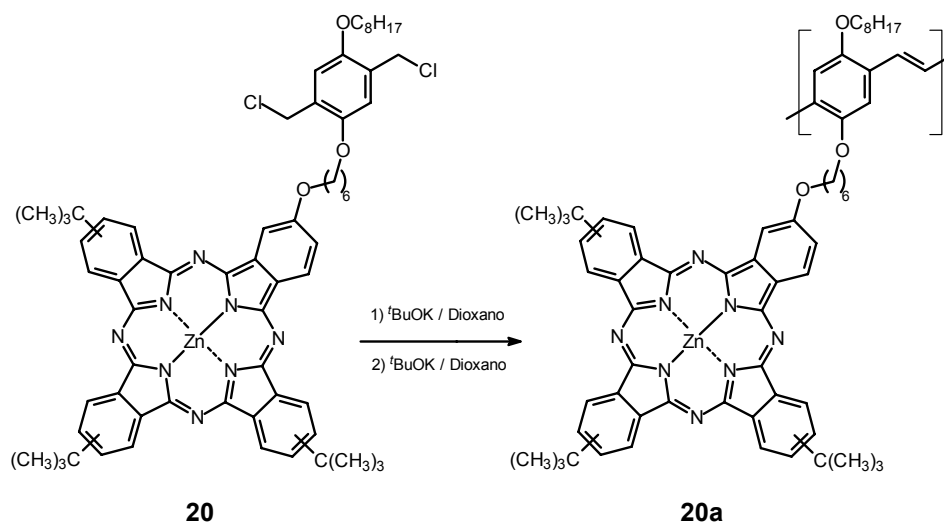
Esquema 18. Intentos de copolimerización de **18 con BCDM en proporciones (1:2), (1:3) y (1:4) para la obtención de los copolímeros **18b**, **18c** y **18d**, respectivamente.**

Sin embargo, en ningún caso se obtuvieron los copolímeros de PPV objetivo, en su lugar se llegó, y de manera similar a lo comentado para la copolimerización de **16**, al derivado hidroxílico **14** como subproducto de hidrólisis de **18**, y un derivado flexible, laminar de color rojizo brillante. Los datos espectroscópicos (IR, UV-Vis.) y de

GPC indicaron que el sólido rojizo correspondía a la homopolimerización del comonomero de BCDM a MDMO-PPV. De nuevo, el derivado ftalocianínico permanecía dentro del entramado polimérico interaccionando por fuerzas no covalentes.

Finalmente, y con el objetivo de obtener derivados de PPV funcionalizados lateralmente por ftalocianinas siguiendo la ruta de precursores ftalocianínicos portadores de grupos 1,4-bis(clorometil)fenilo, se sintetizó el derivado **20**. La estructura de este compuesto presenta las características necesarias que, en principio, permitan llevar a cabo la polimerización y se eviten los resultados negativos de los intentos anteriores: por una parte que el anillo de ftalocianina esté alejado del centro de reacción evitando que inhiba la polimerización por efectos electrónicos o estéricos y su ulterior degradación, y por otra, que no esté unido al centro reactivo [grupo 1,4-bis(clorometil)fenilo] a través de un enlace fácilmente hidrolizable, como el grupo éster de casos anteriores.

Se intentó la polimerización directa del derivado ftalocianínico **20**, y al igual que en los casos ya comentados, siguiendo las condiciones características de Gilch, primero a temperatura baja (40 °C), que se fue incrementando hasta alcanzar 80 °C. (*Esquema 19*).

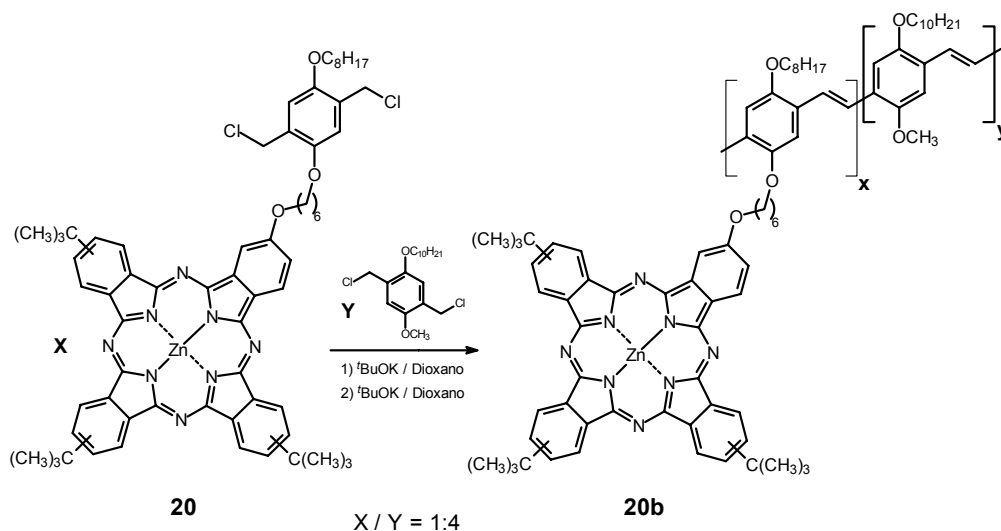


*Esquema 19. Intento de síntesis del homopolímero **20a** a partir del precursor **20**.*

Después del tratamiento habitual de purificación, el hipotético derivado **20a** obtenido se estudió por GPC, los resultados indicaron que el producto al que se había llegado era un dímero de ftalocianina, sin que hubiera ninguna evolución adicional. El espectro de UV-Vis. del mismo es prácticamente igual que el del producto de partida.

Los estudios por espectrometría de masas (MALDI) confirmaron los resultados de GPC. Estos datos estaban indicando que la presencia del anillo de ftalocianina podía disminuir la reactividad del compuesto **20** frente a la homopolimerización.

Posteriormente, y de manera similar a lo realizado con los precursores anteriores, se intentó la heteropolimerización de **20** con BCDM, en las condiciones de Gilch habituales (*Esquema 20*).



Esquema 20. Intento de obtención de 20b por copolimerización del precursor 20 con BCDM en proporciones 1:4.

El bruto de reacción, una vez tratado, condujo a un sólido rojo-verdoso totalmente insoluble en cualquier disolvente orgánico, ni siquiera a reflujo de éstos. Por ello, el estudio e intento de caracterización se realizó en estado sólido. Por espectroscopía de UV-Vis. (en película) se pudo determinar la existencia de una banda de absorción polimérica de PPV, así como las bandas debidas a la ftalocianina (B y Q, respectivamente). El estudio del espectro de ^{13}C -RMN confirmó la presencia de carbonos aromáticos e insaturados, aunque no se pudo discernir si la ftalocianina formaba parte del polímero y había reaccionado adecuadamente. La espectrometría de masas EM (MALDI) detectó picos intensos a $m/z = 931$ que podrían corresponder a los fragmentos de ftalocianina o quizá a cadenas poliméricas de menor tamaño.

Se realizó un estudio por fluorescencia de Rayos-X, técnica que proporciona el análisis porcentual de elementos pesados, así se pudo determinar que la muestra estaba compuesta por un 0.53% de cinc. Si la ftalocianina estuviera intacta y hubiera

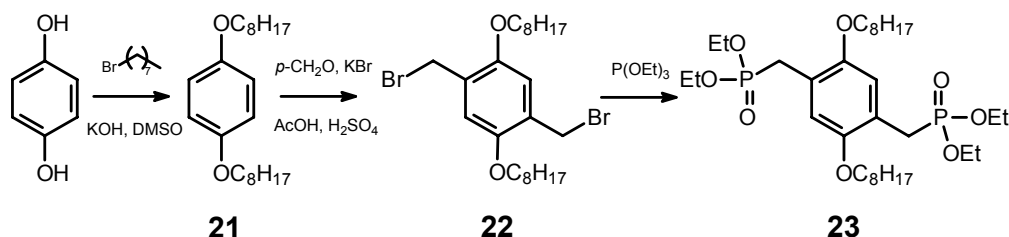
entrado a formar parte de las cadenas poliméricas en la proporción en la que se hizo reaccionar la composición porcentual de cinc sería del 2.89%.

Estos datos junto con la permanente insolubilidad de la muestra, condujeron a la deducción de que se obtenía un sólido, posiblemente polimérico, fuertemente entrecruzado que impedía la entrada de disolvente, su hinchado, expansión y por tanto solubilización, manteniéndose en una estructura en forma de ovillo.

1.3. Síntesis de copolímeros de poli(*p*-fenilenvinileno) por reacciones de Horner-Wadsworth-Emmons y Knoevenagel

1.3.1 Síntesis de comonómeros precursores

La síntesis de los precursores se realizó siguiendo métodos descritos en la bibliografía.⁷⁶⁻⁷⁹



Esquema 21. Ruta sintética de 2,5-dioctiloxi-1,4-xilen-bis(dietilfosfonato) (**23**).

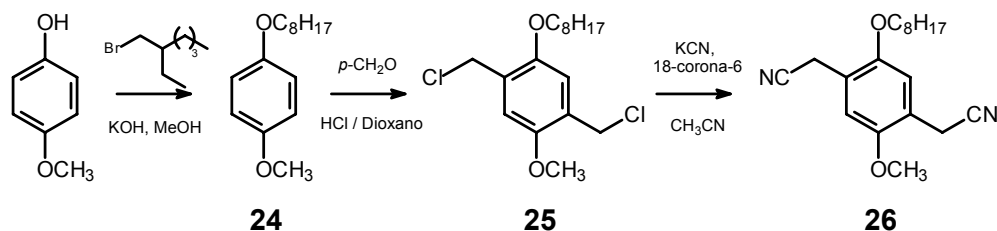
La preparación de 2,5-dioctiloxi-1,4-xilen-bis(dietilfosfonato) (**23**) se realizó según la ruta sintética mostrada en el Esquema 21. Una doble reacción de Williamson de la 1,4-dihidroquinona con bromuro de octilo⁷⁷ inicia la ruta sintética, posteriormente una reacción de bromometilación de **21** con paraformaldehído y KBr en una mezcla $\text{AcOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ condujo al intermediario **22**.⁷⁸ El tratamiento de **22** con un exceso de trietilfosfito, de manera simultánea a la destilación del bromuro de etilo generado como subproducto por reacción de Arbuzov, dio lugar al bisfosfonato **23**⁷⁹ con un rendimiento global del 58%.

⁷⁶ A. Drury, S. Meier, M. Rüther, W. J. Blau, *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 485.

⁷⁷ R. A. W. Johnstone, M. E. Rose, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2169.

⁷⁸ T. N. Campbell, R. W. McDonald, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 1246.

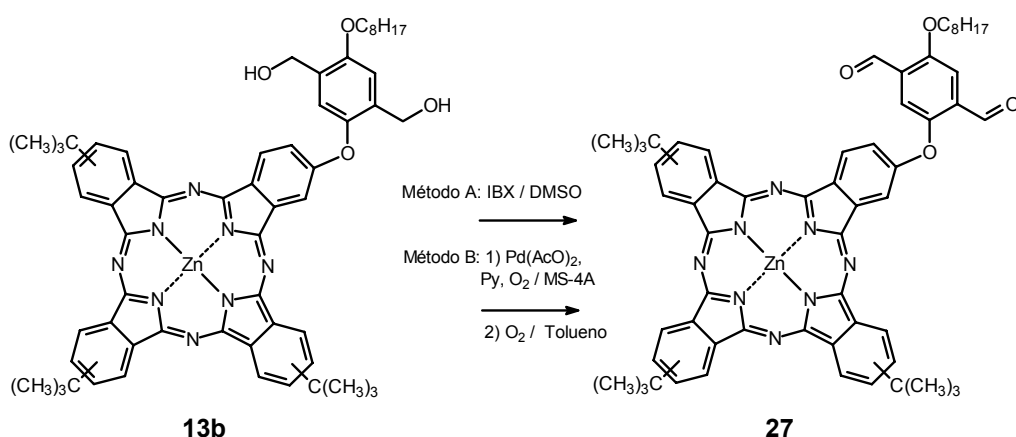
⁷⁹ M. Hannack, G. Dewald, *Synth. Met.* **1989**, 33, 409.



Esquema 22. Ruta sintética de 2,5-bis(cianometil)-1-(2-etil)hexiloxi-4-metoxibenceno (**26**).

Por otro lado, la síntesis de 2,5-bis(cianometil)-1-(2-etil)hexiloxi-4-metoxibenceno **26**, se llevó a cabo según se indica en el Esquema 22.⁸⁰ Se partió del anisól sometiendo a una alquilación con bromuro de 2-etilhexilo,^{80a} seguida de reacción de clorometilación,^{80a} y por último una doble sustitución nucleófila con KCN en presencia del éter 18-corona-6, permitió la obtención del precursor **26**^{80b} (rendimiento global: 42%).

1.3.2. Síntesis de la ftalocianina sustituida por un grupo diformilbenceno



Esquema 23. Síntesis de la ftalocianina sustituida por un grupo diformilbenceno **27**.

La ftalocianina funcionalizada con un grupo 1,4-diformilfenoxilo se preparó mediante una reacción de oxidación de los grupos hidroximetilo (Esquema 23)

⁸⁰ a) T. Ahn, M. S. Jang, H. K. Shim, D. H. Hwang, T. Zyung, *Macromolecules* **1999**, 32, 3279. b) N. S. Cho, J. L. Hwang, L. Lee, B. J. Jung, Shim, H. K. *Macromolecules* **2002**, 35, 1224.

presentes en la ftalocianina **13b**, ftalocianina descrita anteriormente en esta memoria (ver pág. 78-79).

Para la reacción de oxidación se utilizaron diferentes métodos. Se empezaron usando reactivos oxidantes típicos como PCC (clorocromato de piridinio), PDC (dicromato de piridinio) o el reactivo de Jones, que condujeron a oxidaciones parciales del producto de partida en condiciones estequiométricas, y a la degradación de la ftalocianina cuando se empleaban con un ligero exceso. Posteriormente, se emplearon dos métodos que resultaron ser especialmente apropiados, el primero de ellos implica el uso de un peryodinano (reactivo de yodo hipervalente) denominado IBX (1-hidroxí-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido) que se preparó siguiendo el método descrito.⁸¹ Este reactivo se emplea habitualmente en reacciones de oxidación de sustratos con grupos funcionales sensibles a ciertos medios de reacción o que están sustituidos por grupos complejos.⁸² Siguiendo este procedimiento se obtuvo el diformil derivado **27** con un rendimiento del 75%. El segundo método utiliza como reactivo oxígeno molecular en presencia de un catalizador de paladio generado *in situ* a partir de Pd(AcO)₂ y piridina.⁸³ Este método necesita tiempos de reacción más largos, sigue un procedimiento bastante más complejo y resulta más costoso. Los rendimientos obtenidos con el mismo nunca superaron el 56%.

En el espectro de ¹H-RMN (Figura 53) se pueden observar las señales debidas a los grupos formilo que aparecen a desplazamientos distintos. (10.8 y 10.5 ppm). El átomo de hidrógeno del anillo bencénico que resuena a mayor desplazamiento químico puede estar influenciado por la presencia en posición adyacente del macrociclo de ftalocianina, el efecto de la corriente de anillo de la ftalocianina podría causar un efecto desapantallante adicional que desplazaría la señal al desplazamiento observado. Las señales de los protones de la ftalocianina y del anillo bencénico aparecen entre 9.4-7.4 ppm. A 4.2 ppm, y en forma de singlete ancho, está la señal debida al metileno unido a oxígeno de éter. Los restos alquílicos junto a los grupos *terc*-butilo de la ftalocianina presentan un desplazamiento entre 2.1-0.8 ppm. Como en los casos anteriores, se aprecia el desdoblamiento de todas las señales debido al número de regioisómeros constituyentes del compuesto.

⁸¹ D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4155.

⁸² a) M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, G. Palmisano, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 7272. b) M. Frigerio, M. Santagostino, S. Sputore, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4537. c) J. D. More, N. S. Finney, *Org. Lett.* **2002**, 4, 3001.

⁸³ T. Nishimura, T. Onoue, K. Ohe, S. Uemura, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 6011.

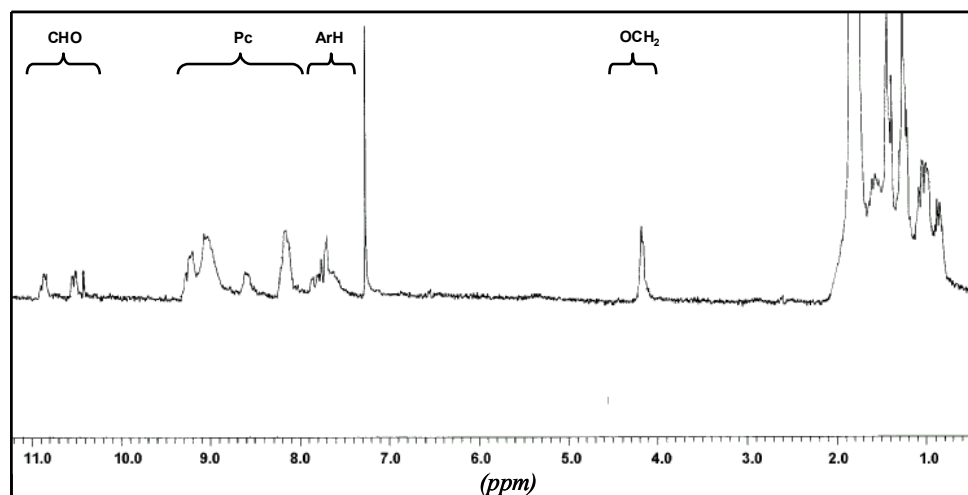


Figura 53. Espectro de ^1H -RMN en CDCl_3 de la diformilftalocianina **27**.

1.3.3. Síntesis de copolímeros

En la introducción a este capítulo se puso de manifiesto la variedad de reacciones de policondensación que se utilizan para la preparación de polímeros conjugados de PPV.⁷⁻¹³ Las reacciones más habituales, después de la reacción de Gilch, son las de Wittig, Horner-Wadsworth-Emmons, Knoevenagel y McMurray. Todas ellas emplean un monómero funcionalizado por dos grupos formilo que condensa sucesiva y alternadamente, con el anión derivado de monómeros de tipo *p*-xileno sustituidos por dos grupos atractores de electrones. El tipo de sustitución, el tamaño de las cadenas, su dispersidad, así como el tipo de defectos, número y distribución en cada una de las reacciones, modificará las características ópticas, electrónicas y de solubilidad de cada polímero.

Así, la reacción de Horner-Wadsworth-Emmons presenta una serie de ventajas,^{7g,76,84} por ejemplo (i) parte de moléculas sencillas y fáciles de preparar, (ii) genera productos de alto peso molecular con una alta conversión de monómeros, (iii) posee una estricta regioselectividad en la obtención de polímeros “todo-*trans*”^{7g,84a} y (iv) se reducen al mínimo las eliminaciones incompletas o el entrecruzamiento (defectos típicos de las cadenas poliméricas), o simplemente no ocurren. Al comparar esta reacción con la reacción de Wittig se encuentra que ésta última conduce también a

⁸⁴ a) K. F. Voss, C. M. Foster, L. Smilowitz, D. Mihailovic, S. Askari, G. Srdanov, Z. Ni, S. Shi, A. J. Heeger, F. Wudl, *Phys. Rev. B* **1991**, 43, 5109. b) W. Holzer, A. Penzkofer, H. Tillman, H. H. Hörhold, *Synth. Met.* **2004**, 140, 155.

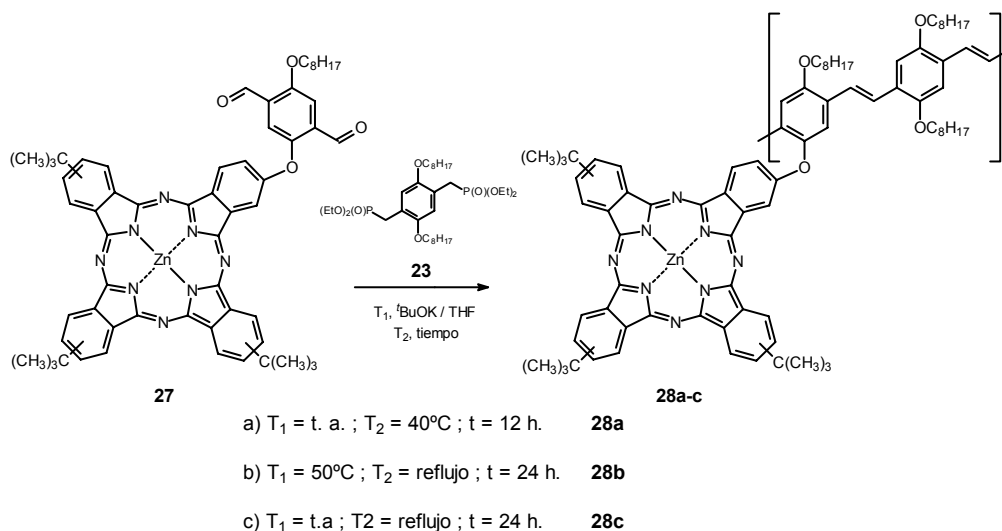
polímeros de alto peso molecular, pero con un número elevado de grupos vinílicos con isomería *cis*.^{6a,e,76}

La reacción de Knoevenagel por otro lado, permite introducir grupos ciano, grupos atractores de electrones, en el esqueleto conjugado de PPV, este hecho les convierte en polímeros con una alta afinidad electrónica, menor E_g , y por tanto, propiedades optoelectrónicas diferentes. Las propiedades aceptoras de este tipo de polímeros modifican también sus propiedades fotofísicas, por ejemplo en lo referido a la transferencia electrónica fotoinducida y a la generación de estados con separación de carga de vida elevada. Estos polímeros se han empleado en LED's por la facilidad con la que aceptan electrones desde el cátodo, sin necesidad de que éste sea de baja función de trabajo, igualándose la inyección de electrones y huecos de por sí facilitada, con el consiguiente aumento de la eficiencia interna. Su carácter aceptor, junto a la posibilidad de conducción de electrones a través de las cadenas poliméricas, les confiere propiedades de *polímeros cable tipo n*. De esta manera, se puede llegar al concepto de polímeros "*doble cable*", cuando se sustituyan de manera lateral a las cadenas conjugadas moléculas dadoras que permitan fácilmente la conducción de huecos (*cable tipo p*) mostrando su potencial aplicación en células solares.

1.3.3.1 Síntesis de copolímeros de PPV por reacción de Horner-Wadsworth-Emmons

Para la preparación de este tipo de polímeros se partió del derivado ftalocianínico **27** y, como reactivo de tipo fosfonato, se utilizó el compuesto **23**, anteriormente sintetizado, siguiendo condiciones descritas en la bibliografía.⁸⁵ (*Esquema 24*).

⁸⁵ L. Horner, H. Hoffman, W. Klink, H. Ertel, V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **1962**, 95, 581.



Esquema 24. Ruta sintética de obtención de los derivados oligo y poliméricos **28a-c**.

Se trataron de optimizar las condiciones experimentales con el fin de obtener polímeros con altos pesos moleculares. Así, se utilizó preferentemente THF como disolvente de reacción; está descrito que el THF es un disolvente universal, capaz de solubilizar de forma eficaz diferentes tipos de polímeros, y es el que se usa en las diversas técnicas físicas para la caracterización de los polímeros. Por otra parte, la base empleada se adicionó en un exceso molar del 10-50% y la calefacción osciló en un rango entre los 40 °C y la temperatura de reflujo del disolvente. Se ha podido determinar que tanto la cantidad de base, como la temperatura fueron determinantes en la longitud de las cadenas poliméricas, su distribución y, por tanto, en su peso molecular.

Las mezclas obtenidas para los productos **28a-c** se separaron por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), utilizándose Biobeads® como gel y THF como disolvente. Completándose la separación y el estudio de cada fracción polimérica por GPC, y a continuación se caracterizaron haciendo uso de ^1H -RMN, IR-TF, UV-Vis, EM (MALDI), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).⁸⁶

En el caso de **28a** se separó del material polimérico una sola fracción mayoritaria. El estudio por GPC de la misma condujo a los valores recogidos en la *Tabla 8*.

⁸⁶ Dra. E. M^a. Maya, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), División de Química Orgánica y Polímeros (Edificio Lora Tamallo).

Polímero	M _w	M _n	PD	Nº de unidades en base a M _w
28a	7211	5132	1.405	5

Tabla 8. Parámetros promedio del oligómero **28a** en DMF

Según los datos en promedio del único pico, ($t_R = 20.0\text{--}27.0$ min., $a_p = 9009844$ u.), se puede deducir que el compuesto **28a** está compuesto por una distribución de cadenas oligoméricas cuyos pesos moleculares promedio poseen un tamaño entre 4 (en base a su M_n) y 5 unidades repetitivas (en base a su M_w). Cada una de estas unidades repetitivas consta de dos unidades de *p*-fenilenvinileno, una que aporta el monómero ftalocianínico **27** y otra derivada del bisfosfonato **23**. Por lo tanto, este material polimérico corresponderá, preferentemente, a un oligómero de PPV (oPPV), que constaría de 8 a 10 unidades de *p*-fenilenvinileno portadoras de 4 a 5 unidades ftalocianina.

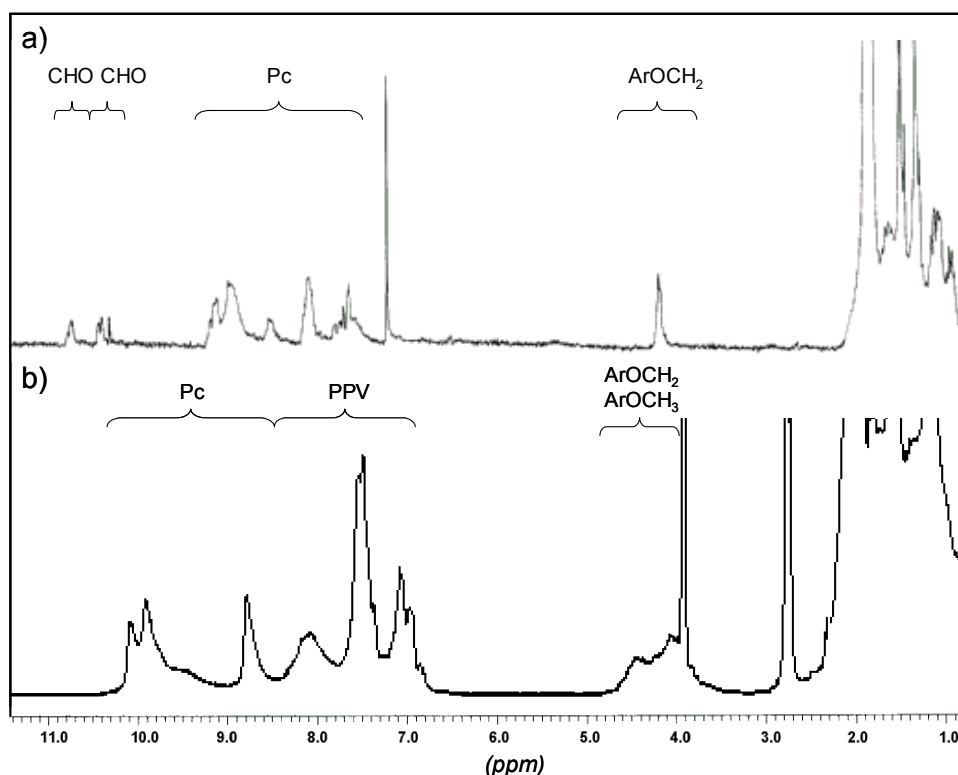


Figura 54. Espectro de ^1H -RMN (a) de la diformilftalocianina **27** en CDCl_3 (a) y del polímero **28a** en THF-d_8 (b).

El espectro de ^1H -RMN de **28a** (Figura 54, b) muestra las señales como bandas anchas y desdobladas debido al distinto entorno químico que los protones poseen en función donde se encuentren las diferentes subunidades en los oligómeros, bien en un extremo de las cadenas oligoméricas o centradas en ellas, y también como consecuencia de la tendencia a la agregación que estas cadenas presentan en disolución. Las señales de los protones ftalocianínicos resuenan entre 10.0 y 8.0 ppm, las debidas a los grupos fenilvinileno y vinileno aparecen entre 7.9 y 6.5 ppm, entre 4.5-3.7 ppm se encuentran las señales de los metilenos unidos a oxígeno de éter de las cadenas alquílicas laterales y, finalmente, las señales alquílicas de las cadenas laterales y de los grupos *terc*-butilo de las ftalocianinas se hallan alrededor de 2.3-0.5 ppm.

En el espectro de UV-Vis. del oligómero **28a** (Figura 55) se pueden observar las bandas B y Q respectivamente, apareciendo a 441 nm la banda debida a transiciones π - π^* del esqueleto conjugado de oPPV como un hombro de la banda B de forma poco intensa, lo que corrobora la pequeña longitud de las cadenas oligoméricas conjugadas observadas por GPC. La banda Q se muestra desplazada hacia al rojo, así como ensanchada en comparación con la ftalocianina precursora, lo que indica la existencia de interacciones por fuerzas de tipo π -stacking de las ftalocianinas entre sí o con el esqueleto conjugado de oPPV de las diferentes cadenas oligoméricas que componen la muestra en el intervalo de concentración en que se realizó el espectro.

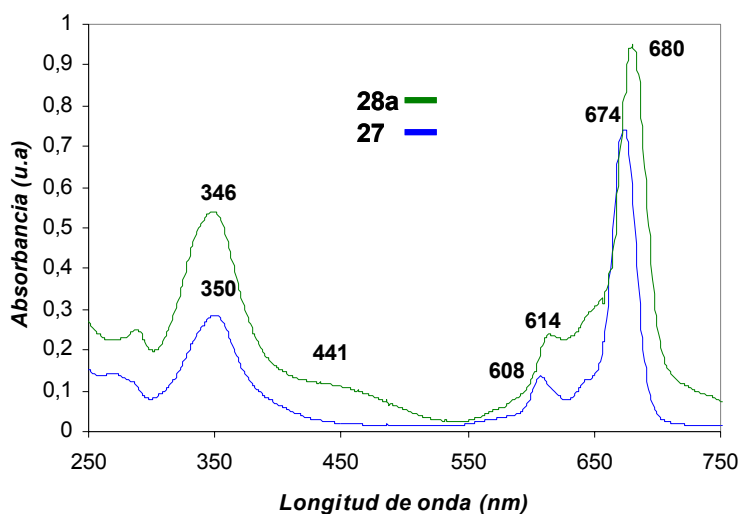


Figura 55. Espectro de absorción UV-Vis. en THF del precursor ftalocianínico **27** (azul) y el oligómero **28a** (verde).

En el espectro de IR-TF de **28a** (Figura 56) se observa la banda correspondiente a la vibración $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$ de los grupos formilo terminales a 1695 cm^{-1} . Análogamente, aparece la banda de vibración $\nu_{\text{st}}(\text{P}=\text{O})$ a 1288 cm^{-1} , banda típica de los grupos fosfonato. Estos datos permiten demostrar la posibilidad de la existencia de grupos terminales mixtos, formilo y fosfonato, en las distintas cadenas oligoméricas. También es interesante la presencia de la banda de vibración fuera del plano $\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ a 976 cm^{-1} , indicativa de una configuración todo-*trans* de los dobles enlaces que se forman durante la polimerización.^{79,76}

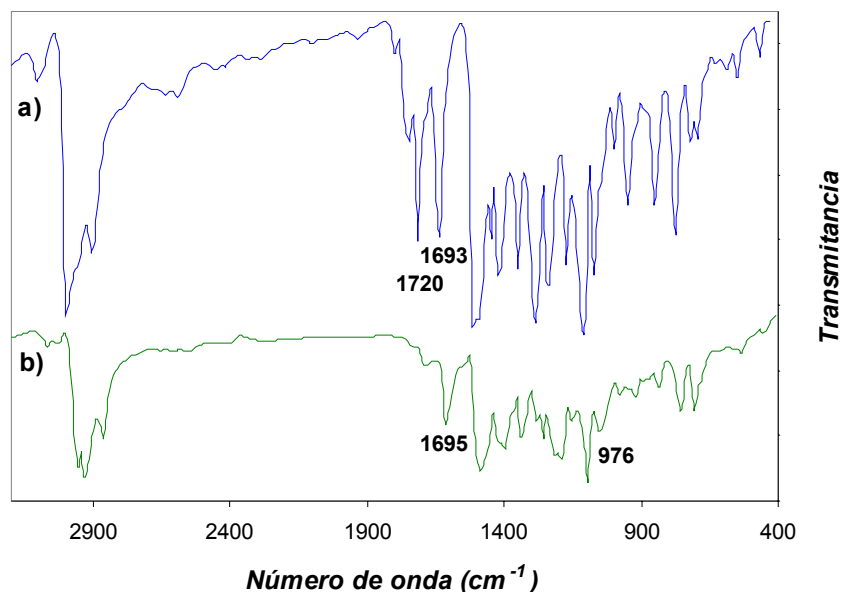


Figura 56. Espectro de IR-TF de la ftalocianina precursora **27** (a) y del oligómero **28a** (b) en pastilla de KBr.

Por espectrometría de masas (MALDI) se observa el pico a $m/z = 5553$ que corresponderían a cuatro unidades repetitivas (cuatro subunidades de *p*-fenilvinileno provenientes de **27** y otras cuatro de **23**), seguido de picos correspondientes a tres, dos y una unidad repetitiva.

También se ha realizado un análisis termogravimétrico (TGA) (Figura 57) del oligómero **28a**, en el que se observa que a bajas temperaturas se producen pérdidas de masas debidas a humedad o trazas de disolvente, sin embargo a temperaturas más altas el polímero empieza a degradarse, presentando pérdidas de masa a 382.23 °C y 477.25 °C . La primera pérdida es la más importante y la que conduce a la degradación

del oligómero con un 49.2% de pérdida de masa frente al 7.2% de la segunda. Este análisis pone de manifiesto la alta estabilidad de los oligómeros sintetizados a temperaturas por debajo de 350 °C (en atmósfera inerte), referible a lo descrito en la bibliografía en derivados de PPV.⁸⁷

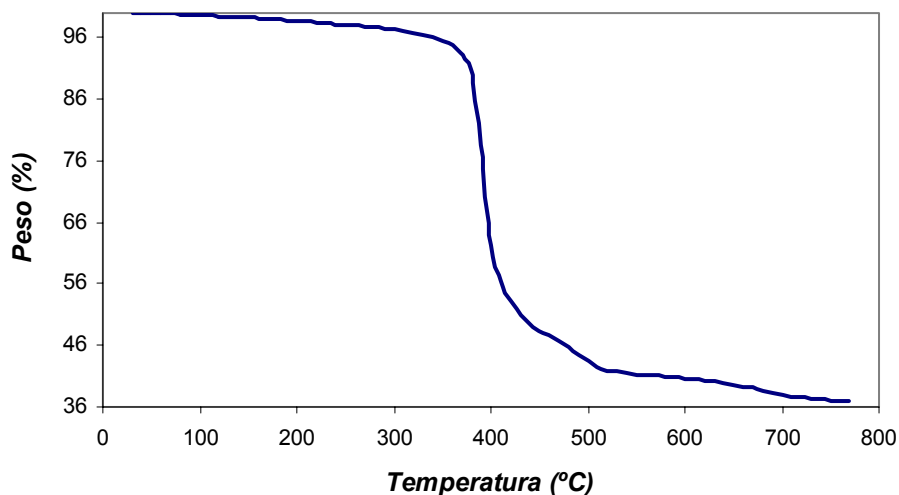


Figura 57. Termograma de la pérdida de peso de **28a** en función de la temperatura.

Por otra parte, el estudio por calorimetría diferencial de barrido (DSC) no condujo a ninguna información acerca de la temperatura de transición vítrea (T_g) ni de la temperatura de fusión (T_m) del oligómero **28a**.

Una nueva polimerización de los monómeros **23** y **27** también se llevó a cabo en condiciones de reacción similares a las empleadas para **28a**, pero modificando la temperatura de adición de la base a 50 °C y la temperatura de polimerización, en este caso a reflujo de THF (*Esquema 24, apartado b*). Tras el protocolo antes indicado de finalización de la polimerización y la separación por SEC, la GPC mostró para cada fracción eluida -dos en este caso (**28bF1** y **28bF2**)- la distribución de pesos moleculares representada en la *Tabla 9*. Cada fracción analizada aparece en el cromatograma de GPC como curvas bimodales, no resolubles en Biobeads®, razón por la que la polidispersidad es más alta que en el caso de **28a**:

⁸⁷ F. Wudl, S. Hoyer, Patente U. S. 5679757 (1997).

Polímero	M_w	M_n	PD	Nº de unidades en base a M_w
28bF1	9736	3599	2.705	6
28bF2	21823	6365	3.428	16

Tabla 9. Parámetros promedio en peso y número de las fracciones **28bF1** y **28bF2**.

Los datos resultantes de la GPC (Tabla 9) muestran en primer lugar una fracción minoritaria, **28bF1**, que eluye con un tiempo de retención de 17.0-26.5 minutos y presenta un área de 6581235 u., fracción compuesta por una distribución de cadenas poliméricas cuyos pesos moleculares promedio poseen un tamaño de entre 2 (en base al valor de su M_n) a 6 unidades (en función de su M_w) repetitivas. Cada una de estas unidades está formada por dos unidades de *p*-fenilenvinileno, por tanto, esta fracción correspondería a un polímero de PPV formado por un promedio de 4 a 12 unidades de *p*-fenilenvinileno portadoras de 2 a 6 unidades de ftalocianina. En segundo lugar se observa una fracción mayoritaria, **28bF2**, con un t_R entre 23.0-26.5 minutos y un \bar{A}_p de 3174494 u., que está formada por una distribución de cadenas poliméricas con pesos moleculares promedio con un tamaño de 4-5 (M_n) a 16 unidades (M_w) repetitivas, las cuales constan de dos unidades de *p*-fenilenvinileno, consecuentemente, la fracción **28bF2** podría ser un oligómero de PPV, constituido por un promedio de 9 a 32 unidades de *p*-fenilenvinileno sustituidas por 4 a 16 unidades de ftalocianina.

El espectro de UV-Vis. de la fracción mayoritaria **28bF2** (a partir de ahora abreviada como **28b**) (Figura 58) presenta las absorciones correspondientes al anillo de ftalocianina a 346 nm y 674 nm, bandas B y Q, respectivamente, así como la banda debida a transiciones $\pi-\pi^*$ del esqueleto conjugado de PPV, a 461 nm. Estas bandas apenas aparecen desplazadas en comparación con la ftalocianina precursora, ni tampoco presentan ningún ensanchamiento, indicando que no existe agregación en las condiciones de realización del espectro.

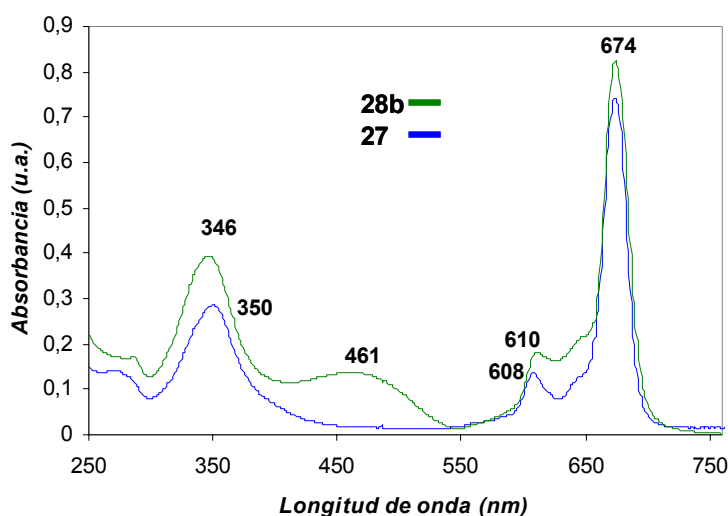


Figura 58. Espectro de absorción UV-Vis THF de la ftalocianina **27** (azul) y el polímero **28b** (verde).

Por otra parte, el estudio por TGA (Figura 59) muestra a bajas temperaturas pérdidas de masas debidas a humedad o trazas de disolvente y a temperaturas más altas empieza la degradación del polímero, con pérdidas de masa a 368.87 °C y 476.58 °C del 40.0% y 6.7%, respectivamente. En comparación con el oligómero **28a**, **28b** presenta una menor estabilidad, degradándose a menor temperatura pero con una pérdida menor de masa. La segunda pérdida de masa es prácticamente la misma que en **28a** a la misma temperatura. Posiblemente, las condiciones de temperatura y de adición de base durante la síntesis de **28b** han podido inducir algún tipo de defecto o facilitar la pérdida de masa y degradación de las cadenas poliméricas. En cualquiera de los casos, la temperatura de degradación está dentro de los valores típicos de otros polímeros de PPV.⁸⁷

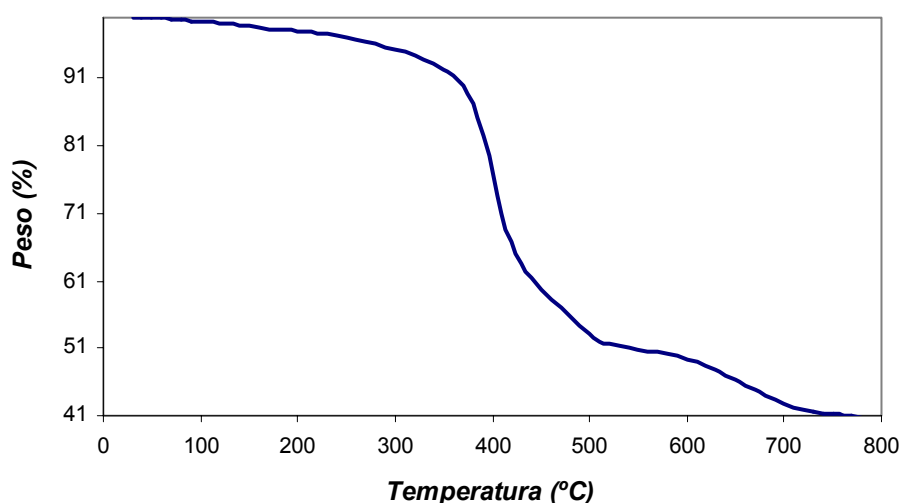


Figura 59. Termograma representativo de la pérdida de peso de **28b** en función de la temperatura.

Finalmente, se llevó a cabo la polimerización de los monómeros **23** y **27** en unas condiciones de reacción semejantes a las utilizadas para **28a** y **28b**, en esta tercera posibilidad la base se adicionó a temperatura ambiente y posteriormente la mezcla de reacción se sometió a una calefacción de temperatura de reflujo del disolvente, THF (*Esquema 24, apartado c*). El análisis por GPC condujo a dos fracciones **28cF1** y **28cF2**. En la *Tabla 10* están representadas las distribuciones de pesos moleculares de cada fracción.

Polímero	M _w	M _n	PD	Nº de unidades en base a M _w
28cF1	32038	11882	2.696	21
28cF2	25442	9406	2.705	16

Tabla 10. Parámetros de peso molecular promedio en masa y número de las fracciones **28cF1** y **28cF2**.

La fracción minoritaria **28cF2** (t_R 22.0-26.0 minutos, \hat{a}_p 2637745 u.) estaba compuesta por una distribución de cadenas poliméricas con tamaños de 6 (M_n) a 16 unidades (M_w) repetitivas; polímeros que estarían formados por 12-32 unidades de *p*-fenilenvinileno. Esta fracción correspondería a un polímero de PPV portador de 6 a 16

unidades ftalocianina. La segunda fracción y mayoritaria, la **28cF1** (t_R 17.5-21.5 minutos, y \bar{a}_p 2667999 u.) sería, según los datos obtenidos, una distribución de cadenas poliméricas de 8 (M_n) a 21 unidades (M_w) repetitivas. En este caso se trataría de un polímero de PPV formado por un promedio de unidades de *p*-fenilenvinileno de 16 a 42, funcionalizado por unidades de ftalocianina entorno a un 50 %, muy referible a lo obtenido en los casos anteriores.

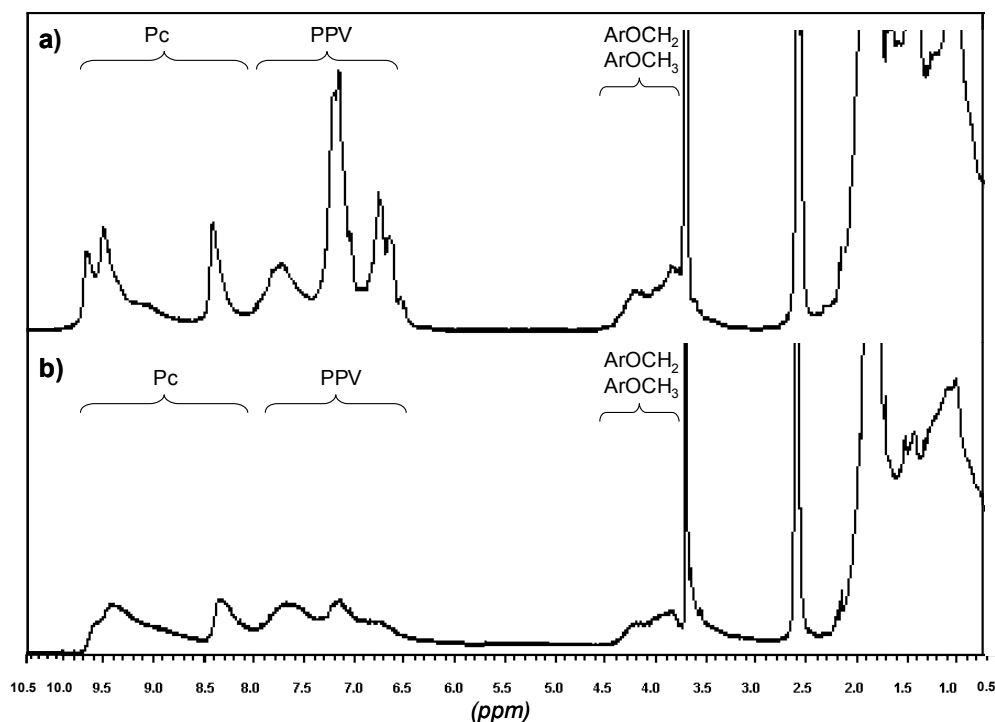


Figura 60. Espectros de ^1H -RMN en THF-d_6 del oligómero **28a** (a), y la de del análogo polimérico **28c** (b), sintetizados por reacción de Wadsworth-Horner-Emmons.

La espectroscopia de ^1H -RMN de **28cF1** (de ahora en adelante se denominará **28c**) indica la presencia de las mismas señales que en el caso de **28a**, aunque ahora aparecen anchas y desdobladas (Figura 60).

De manera similar, por espectroscopia de UV-Vis. (Figura 61) se obtienen los mismos resultados que en el caso del oligómero anterior, compuesto **28b**.

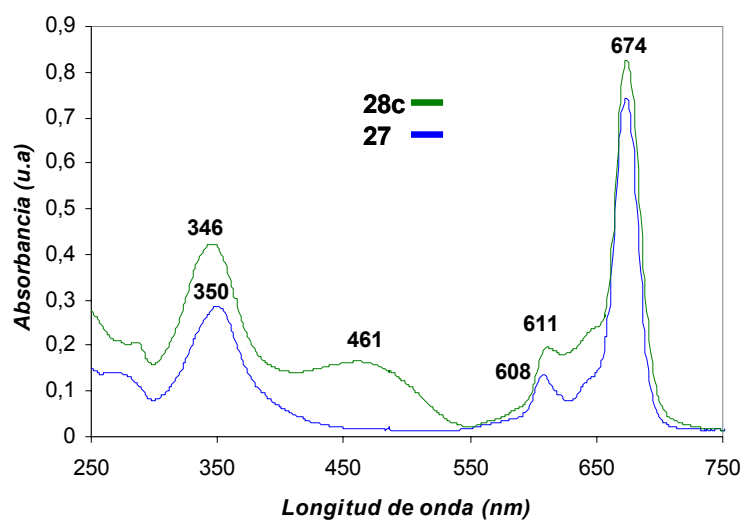


Figura 61. Espectros de absorción UV-Vis. THF de la ftalocianina **27** (azul) y el polímero **28c** (verde).

Sin embargo, el espectro de IR-TF de **28c** (Figura 62) no presenta las bandas de vibración $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$ ni $\nu_{\text{st}}(\text{P}=\text{O})$ como se observaban para el compuesto **28a**. Probablemente, como consecuencia del mayor tamaño de las cadenas poliméricas cuyas señales no permiten ver las debidas a los grupos terminales. La banda de vibración fuera del plano $\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ aparece en este caso a 978 cm^{-1} indicando de nuevo una configuración todo-*trans* de los doble enlaces.

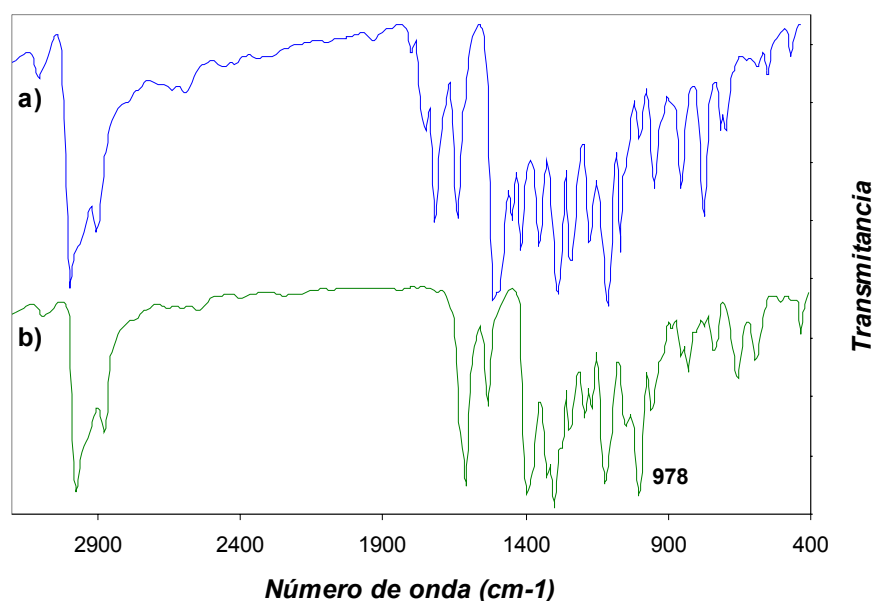


Figura 62. Espectro de IR-TF de la ftalocianina precursora **27** (a) en azul y del polímero **28c** (b) en verde.

El análisis por TGA (Figura 63) muestra a bajas temperaturas pérdidas de masas análogas a las observadas para **28a** y **28b**. La degradación del polímero empieza a 387.74 °C con una pérdida de masa del 32.64%. Y la segunda pérdida de masa se observa a 466.70 °C con un 11.7%. De la comparación de estos datos con respecto a los de **28a** y **28b**, se deduce que **28c** presenta mayor estabilidad frente la degradación (en atmósfera inerte), con menor pérdida de peso a temperaturas más altas. La causa podría ser el tamaño de las cadenas, con el que se ganaría estabilidad, aunque hay que recordar que **28b** no cumplía esta tendencia con respecto a **28a**. En este caso sería posible concluir que las condiciones de preparación del polímero que condicionan su *historia térmica* hayan determinado mayor homogeneidad a lo largo de las cadenas poliméricas, porque un menor número de defectos causaría inestabilidad y facilitarían su ruptura.

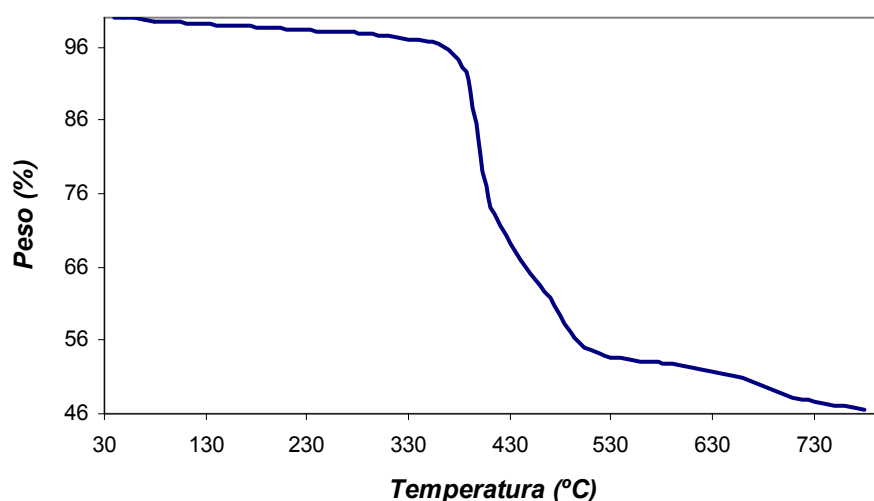


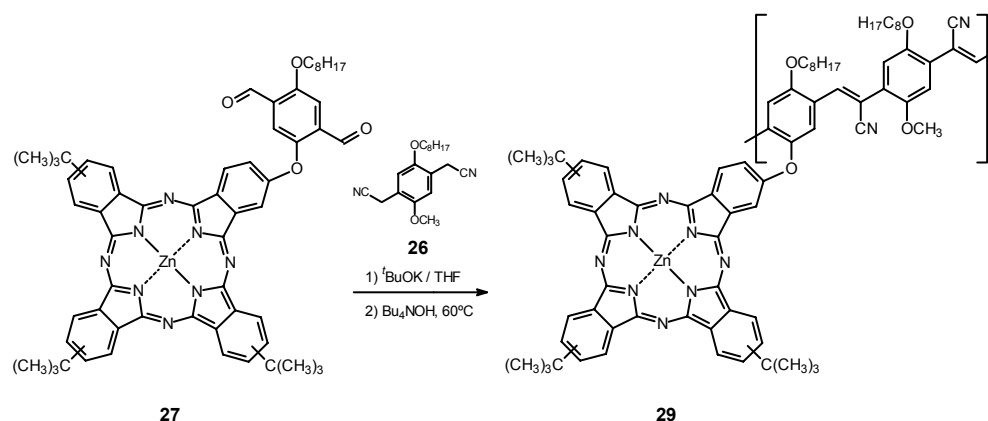
Figura 63. Termograma representativo de la degradación del polímero **28c** frente a la temperatura.

De manera similar a lo obtenido con **28a**, en el estudio por DSC no se observó ninguna temperatura de transición, como la temperatura de transición vítrea (T_g), ni tampoco nada de la temperatura de fusión (T_m) del oligómero **28c**.

1.3.3.2 Síntesis de copolímeros de PPV por reacción de Knoevenagel

Para sintetizar copolímeros de PPV por condensación de Knoevenagel se utilizaron como reactivos el bis(cianometil) derivado **26** y diformilfenoxifitalocianina **27**, siguiendo el procedimiento descrito por Holmes *et al.*^{36a} (Esquema 25).

La base utilizada hay que adicionarla en exceso, el primer equivalente permite la formación del esqueleto polimérico no conjugado, mediante sucesivas condensaciones en cadena *vía aniónica*. Un segundo equivalente forma el esqueleto conjugado de PPV por eliminaciones 1,2. En este caso las bases fueron *tert*-BuOH en la primera parte, y *n*-BuNOH en la segunda. La temperatura óptima de reacción se estableció por encima de 60 °C, a temperaturas menores se formaban materiales de menor peso molecular y con bajas conversiones de los monómeros de partida.



Esquema 25. Ruta sintética para la obtención del oligómero **29** por reacción de Knoevenagel.

El producto de reacción obtenido **29** se separó por SEC (Biobeads® y THF). A continuación, y de manera equivalente a lo realizado con los productos **28**, se realizó un estudio por GPC. Posteriormente, se caracterizó por ^1H -RMN, IR-TF, UV-Vis, EM (MALDI), DSC y TGA.

El estudio por GPC de **29** condujo a los parámetros promedio de peso molecular en masa y número indicados en la *Tabla 11*.

Polímero	M_w	M_n	PD	Nº de unidades en base a M_w
29	8495	5730	1.482	6

Tabla 11. Parámetros de peso molecular promedio en masa y número del oligómero **29**

Los datos en promedio que se obtienen para el único pico ($t_R = 14.8\text{-}19.4$ min. y $\bar{a}_p = 77259$ u.), implican que el material **29** estaba formado por una distribución de cadenas poliméricas con pesos moleculares promedio de un tamaño entre 4 (M_n) a 6 unidades (M_w) repetitivas. Cada unidad consta de dos unidades de *p*-fenilenvinileno por tanto, este material polimérico correspondería a un oligómero de PPV, constituido por un promedio de 8 a 12 unidades de *p*-fenilenvinileno portadoras de 4 a 6 unidades ftalocianina.

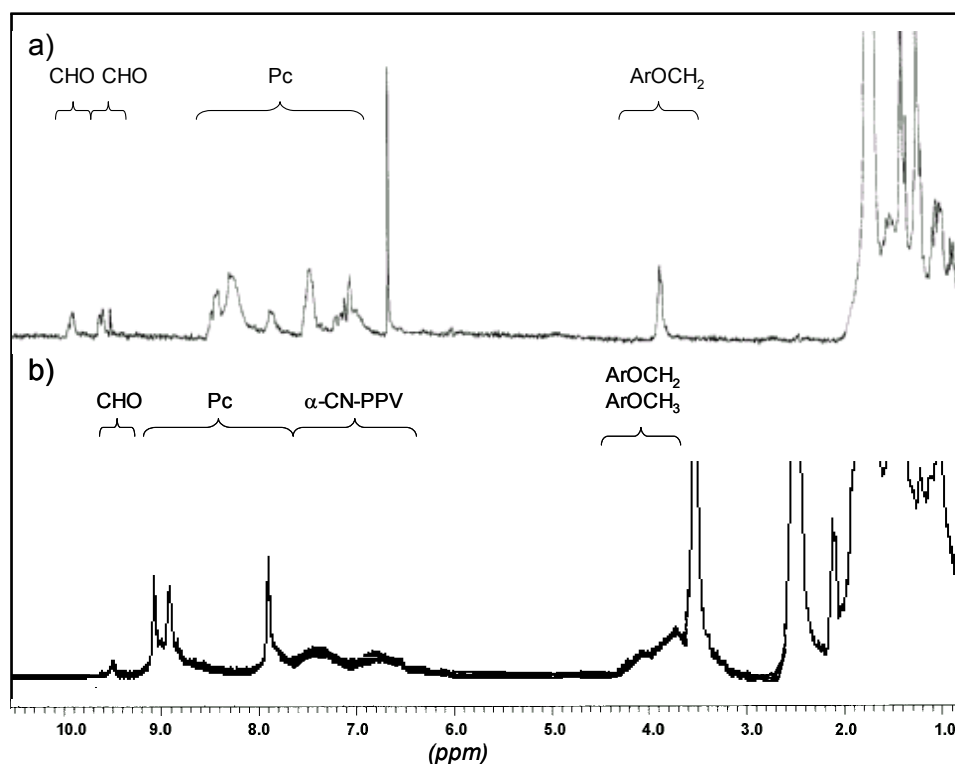


Figura 64. Espectros de ^1H -RMN en THF-d_6 del oligómero **28a** (a), y la de del análogo polimérico **28c** (b), sintetizados por reacción de Wadsworth-Horner-Emmons.

En el espectro de ^1H -RMN de **29** (Figura 64) se observan las señales de los diferentes protones a los mismos desplazamientos químicos a como se veían en los espectros de **28a** y **28c**.

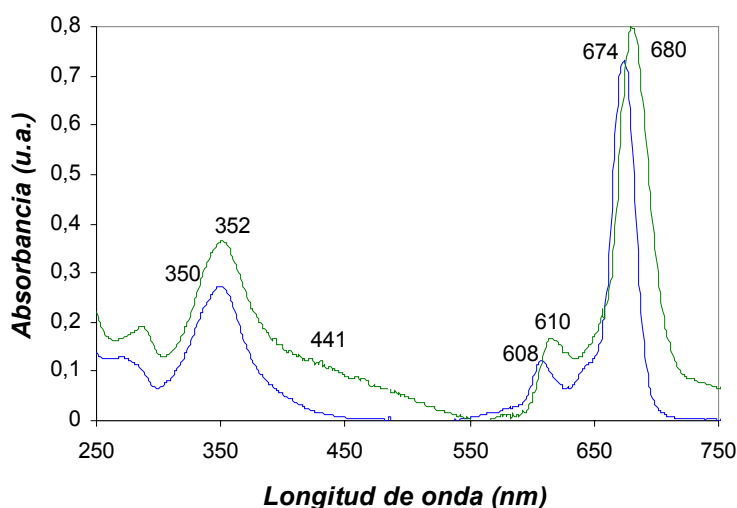


Figura 65. Espectros de absorción UV-Vis en THF del derivado oligomérico **29** y el precursor ftalocianínico **27**.

Por espectroscopía de UV-Vis. (Figura 65) se ven las señales debidas a la ftalocianina, las bandas B y Q, a longitudes de onda de 347 y 680 nm, respectivamente. También se observa la absorción correspondiente a las transiciones π - π^* del esqueleto conjugado de PPV, en forma de hombro de la banda B, a 441 nm. Bandas que prácticamente no aparecen desplazadas cuando se comparan con la ftalocianina precursora, ni tampoco muestran ensanchamiento alguno, todo ello indica la ausencia de interacciones entre la ftalocianina y el PPV, y ningún tipo de agregación en el rango de concentraciones empleadas en las medidas.

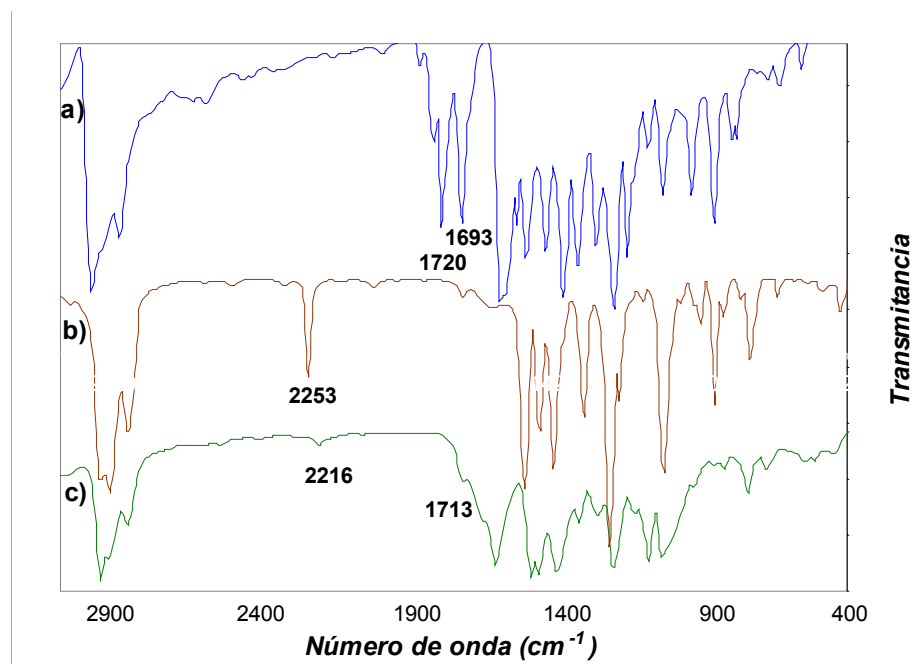


Figura 66. Espectros de IR-TF (a) de la ftalocianina precursora **27** en azul, (b) del dicianometil precursor **26** en marrón y (c) del oligómero **29** en verde realizadas en pastilla de KBr.

El espectro de IR-TF de **29** (Figura 66) presenta las bandas debidas a la vibración longitudinal $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$ de los grupos formilo terminales a 1713 cm^{-1} . También muestra una banda a 2216 cm^{-1} , banda de vibración característica de grupos nitrilo, desplazada a menor número de onda con respecto a su precursor el derivado **26**, –en el que aparecía a 2253 cm^{-1} – como es típico de nitrilos unidos a grupos insaturados.⁸⁸ En este caso, no se observa ninguna banda de vibración fuera del plano $\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$, indicativa de la configuración todo-*trans* de los doble enlaces, posiblemente como consecuencia de la sustitución con el grupo ciano.

El estudio por espectrometría de masas (MALDI) presenta entre otros picos, valores a $m/z = 2625\text{--}2614$ que pueden corresponder a un dímero (con dos unidades de *p*-fenilenvinileno provenientes de **27** y otras dos derivadas de **26**), y a $1329\text{--}1320$ de un monómero (una unidad de *p*-fenilenvinileno de cada precursor). En este caso el pico a mayor m/z no se corresponde con el peso molecular promediado ni en peso ni en número, este dato es un promedio que tiene en cuenta la contribución del peso molecular de todas las cadenas y el número que existe de cada una de ellas. Por tanto,

⁸⁸ B. C. Thompson, Y.-G. Kim, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 5981.

quizá haya cadenas más grandes que no ionizan, o se fragmentan y no a parecen en el espectro.

El análisis por TGA (*Figura 67*) muestra que la degradación del polímero se produce también a temperaturas altas, igual que lo visto para los polímeros **28**, con pérdidas de masa a 351.93 y 472.60 °C. Este estudio pone de manifiesto la mayor inestabilidad de este tipo de oligómeros al compararlos con **28a**, con el que comparte mayor parecido en cuanto al tamaño de las cadenas poliméricas, ya que la primera pérdida de masa se produce antes pero en menor proporción (25.7%).

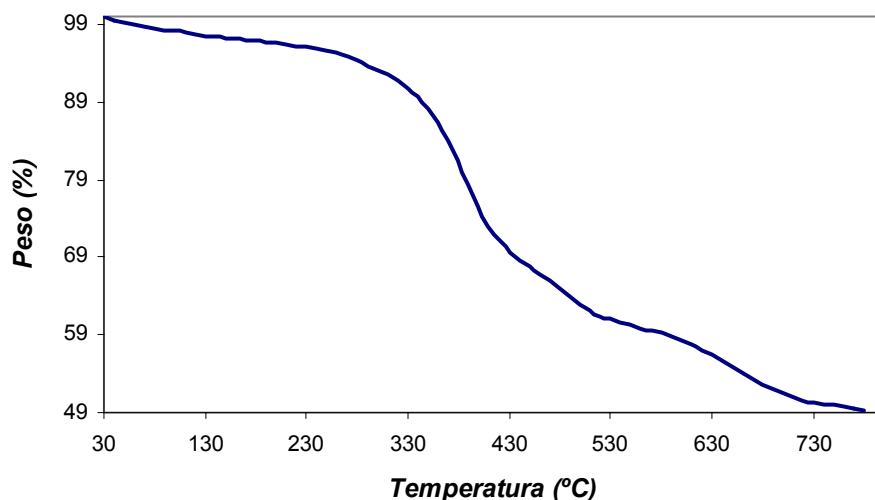


Figura 67. Termograma representativo de la estabilidad del oligómero 29 frente a la temperatura.

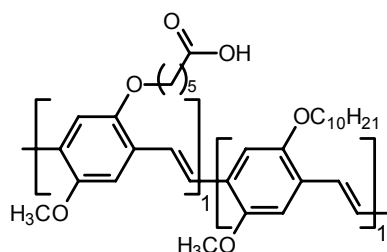
El estudio de DSC no presenta ninguna información acerca de la T_g de este derivado ni sobre su T_m .

1.4. Síntesis de copolímeros de poli(*p*-fenilenvinileno) y posterior funcionalización con ftalocianinas.

Como se comentó en la introducción (*pág. 61*), existe un segundo método para la funcionalización de polímeros conjugados de PPV, que implica el anclaje sobre un polímero presintetizado de un grupo funcional o subunidad a incorporar.

1.4.1. Síntesis del copolímero precursor

El polímero que se ha utilizado como precursor es el representado a continuación (*Figura 68*), compuesto **30**. Se trata de un copolímero poli[(5-(metoxi)-2-(5-carboxi)pentiloxi-4-vinilenfenileno)-*alt*-(5-(3,6-dimetil)octiloxi-2-metoxi-4-vinilenfenileno)] (MDMO-CPM)-PPV, proporcionado por el grupo del Prof. Vanderzande,⁸⁹ con el que se ha trabajado en colaboración para la elaboración de este apartado.



30

Figura 68. Estructura química del copolímero precursor 30.

La caracterización por ^1H -RMN de este polímero precursor **30** conduce a una composición química y distribución de los comonómeros con una proporción aproximada de 42% del monómero portador del grupo funcional ácido carboxílico (CPM-PPV), y de un 58% del monómero solubilizador (MDMO-PPV). El espectro de UV-Vis. (en THF) muestra la banda de transición π - π^* a 514 nm y los datos por GPC que se obtuvieron están recogidos en la *Tabla 12*:

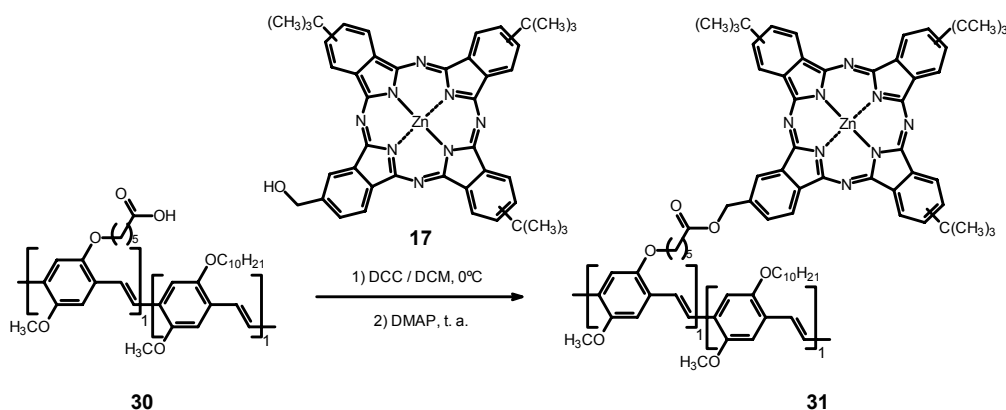
Copolímero	M_w	M_n	PD	Nº de unidades en base a M_w
30	308171	69967	4.404	51

Tabla 12. Parámetros de peso molecular promedio en masa y número del polímero presintetizado 30.

⁸⁹ a) Copolímero precursor sintetizado por I. Duyssens y la Dra. I. Van Severen bajo la dirección del Dr. T. J. Cleij. b) Ineke Van severen, Tesis Doctoral, **2006**, Universidad de Hasselt.

1.4.2. Funcionalización del polímero de PPV con Ftalocianinas

Los precursores empleados para la síntesis del derivado polimérico funcionalizado **31** fueron el copolímero poli[(5-metoxi-2-((5'-carboxi)pentiloxi)-1,4-fenilvinileno)-*alt*-(5-metoxi-2-(3',6'-dimetilooctiloxi)-1,4-fenilvinileno)] (MDMO-CPM)-PPV **30**, y la hidroximetilftalocianina **17** (Esquema 26).



Esquema 26. Síntesis del copolímero funcionalizado lateralmente por ftalocianinas **31**

Una reacción de esterificación entre el copolímero (MDMO-CPM)-PPV (**30**) y la hidroximetilftalocianina **17**, en presencia de DCC y DMAP, permitió obtener el copolímero funcionalizado **31**. El disolvente que se utilizó fue determinante debido a la insolubilidad que presentaba el precursor polimérico **30** en los disolventes habituales para este tipo de reacciones (CH_2Cl_2 , DMF). Sólo cuando se empleaba THF anhidro la reacción evolucionaba, la propia funcionalización parecía aumentar la solubilidad de las cadenas poliméricas lo que facilitaba la funcionalización progresiva del polímero. Así, por cada unidad de copolímero **30** se utilizaron 1.2 equivalentes de hidroximetilftalocianina **17** y 1.4 equivalentes de DCC y de DMAP en THF a temperatura ambiente durante 3 días. El producto de reacción se separó por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC), y se analizó y estudió por GPC. El material obtenido fue caracterizado por ^1H -RMN, IR-TF, UV-Vis, EM (MALDI), DSC y TGA. Los datos de la GPC se recogen en la *Tabla 13*:

Polímero	M_w	M_n	PD	Nº de unidades en base a M_w
31	196684	51266	3.837	318

Tabla 13. Parámetros de peso molecular promedio en masa y número del polímero **31**.

En base a los datos en promedio del análisis por GPC del pico que se observa ($t_R = 13.0-18.0$ min.) se puede afirmar que a **31** lo componen una distribución de cadenas poliméricas con pesos moleculares promedio de un tamaño entre 83 (M_n) a 318 unidades (M_w) repetitivas. Cada una de estas unidades está a su vez formada por dos unidades de *p*-fenilenvinileno. Ello significa que este material polimérico correspondería a un polímero de PPV de gran tamaño. La polidispersidad menor de **31** comparada con la del precursor **30** puede deberse al tratamiento de extracción tras la reacción de anclaje. Así, se habrían extraído las cadenas poliméricas más solubles y por tanto de un tamaño menor, permaneciendo las más insolubles o menos funcionalizadas en el soxhlet.

El análisis por GPC con un detector de UV-Vis.⁷⁴ acoplado permite comprobar que la ftalocianina está unida de forma covalente al polímero. Esta técnica permite obtener un espectro de UV-Vis. de cada una de las fracciones eluidas a tiempos determinados. Así, en el caso de que las ftalocianinas no se encontraran ancladas al polímero, la columna sería capaz de separarlas en función de su gran diferencia de peso molecular, registrando los espectros de las sustancias por separado a distintos tiempos de elución. Si ambas entidades están unidas, se obtiene una curva de elución del material polimérico con mayor o menor amplitud (dependiendo de la polidispersidad de las cadenas) y sus correspondientes espectros de UV-Vis a cada tiempo de medición presentarían de manera simultánea las bandas debidas a la ftalocianina y al esqueleto conjugado de PPV. En la *Figura 69* se ha recogido una representación de los espectros de UV-Vis. de las fracciones eluidas cada 30 segundos. Se puede observar que la primera fracción en eluir es el polímero funcionalizado (t_R entre 13.0 y 18.0 min.), con unos máximos que varían muy poco de una fracción a otra, lo cual puede demostrar una relativa homogeneidad en el grado de sustitución y distribución de los defectos entre las diferentes cadenas. Esta homogeneidad no lo es en el tamaño que, como se dijo, presenta una polidispersidad alta y consecuentemente un rango de t_R grande. Después de la elución del polímero, no eluyen oligómeros de bajo peso molecular, ni ftalocianinas.

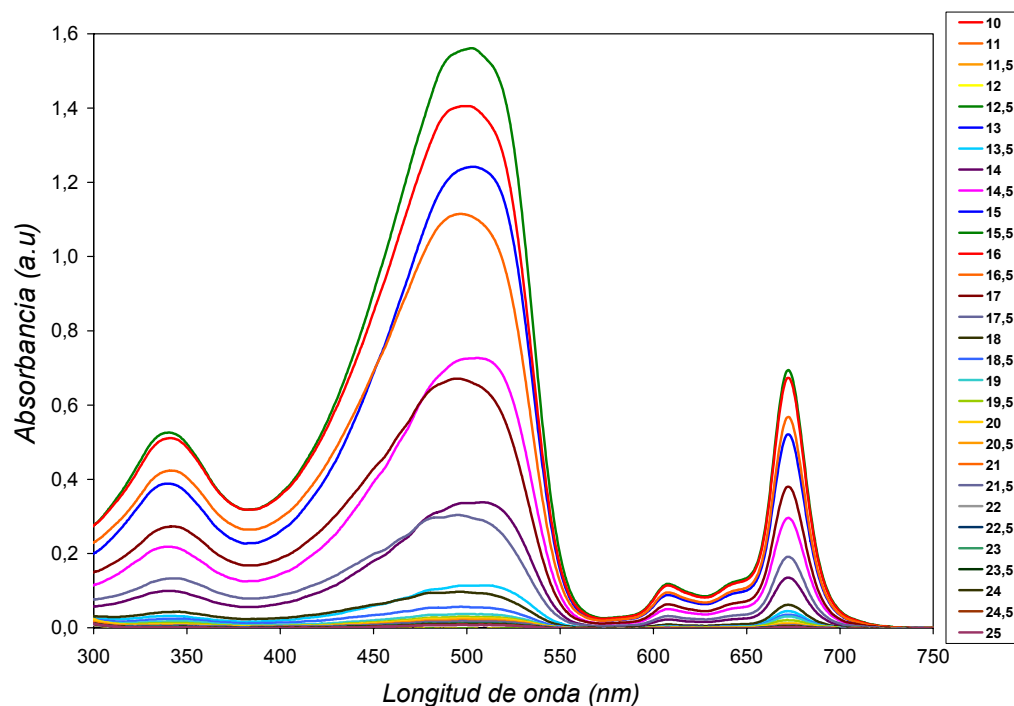


Figura 69. Espectros de absorción UV-Vis. de las fracciones tomados cada 30 segundos de una columna de GPC (en THF) del análisis del derivado **31**.

En la Figura 70 se han representado las absorciones de cada una de las fracciones eluidas a 503 y 674 nm frente al tiempo. Al obtenerse únicamente un polímero sustituido por ftalocianinas ambas curvas solapan, puesto que la ftalocianina está covalentemente unida al polímero y eluye en el mismo rango de t_R .

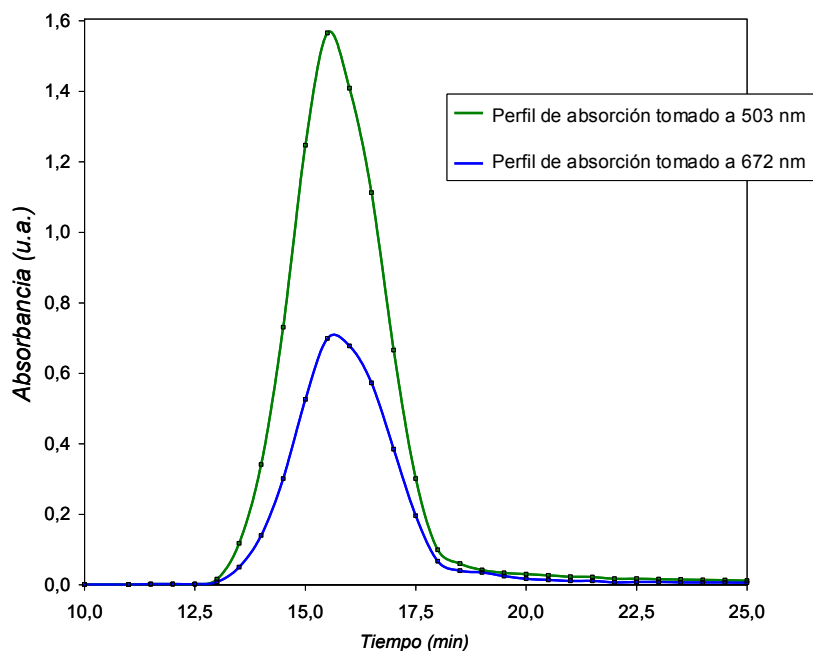


Figura 70. Representación de los perfiles de los máximos de absorción a volúmenes de elución tomados cada 30 segundos de la columna de GPC (en THF) del análisis del derivado 31.

Por espectroscopía de ^1H -RMN de **31** (Figura 71) se observaron todas las señales como bandas anchas y desdobladas, como en todos los oligómeros y polímeros discutidos anteriormente. Las señales correspondientes a los protones ftalocianínicos aparecen entre 9.9-8.0 ppm, mientras que las debidas al esqueleto conjugado de PPV lo hacen en forma de dos singletes anchos sobre 7.8 y 7.4 ppm, como en el polímero precursor **30**. Alrededor de 5.9 ppm, se puede observar la señal del metileno que conecta la ftalocianina al grupo éster, fuertemente desplazado a campos más bajos con respecto a la hidroximetilftalocianina de partida (4.67 ppm). Entre 4.5-3-6 ppm, se encuentran las señales de los metilenos unidos a oxígeno de éter de las cadenas alquílicas laterales, así como las de los grupos metoxilo, que no varían con respecto al precursor **30**. Las señales que se muestran entre 2.3-2.1 ppm son las debidas al metileno en posición α al éster, señal que prácticamente no se ha modificado al compararla con la señal del metileno en α al ácido en **30**. Por último, entre 2.0-0.5 ppm se hallan las señales alquílicas de los metilenos de las cadenas laterales y de los grupos *terc*-butilo de las ftalocianinas.

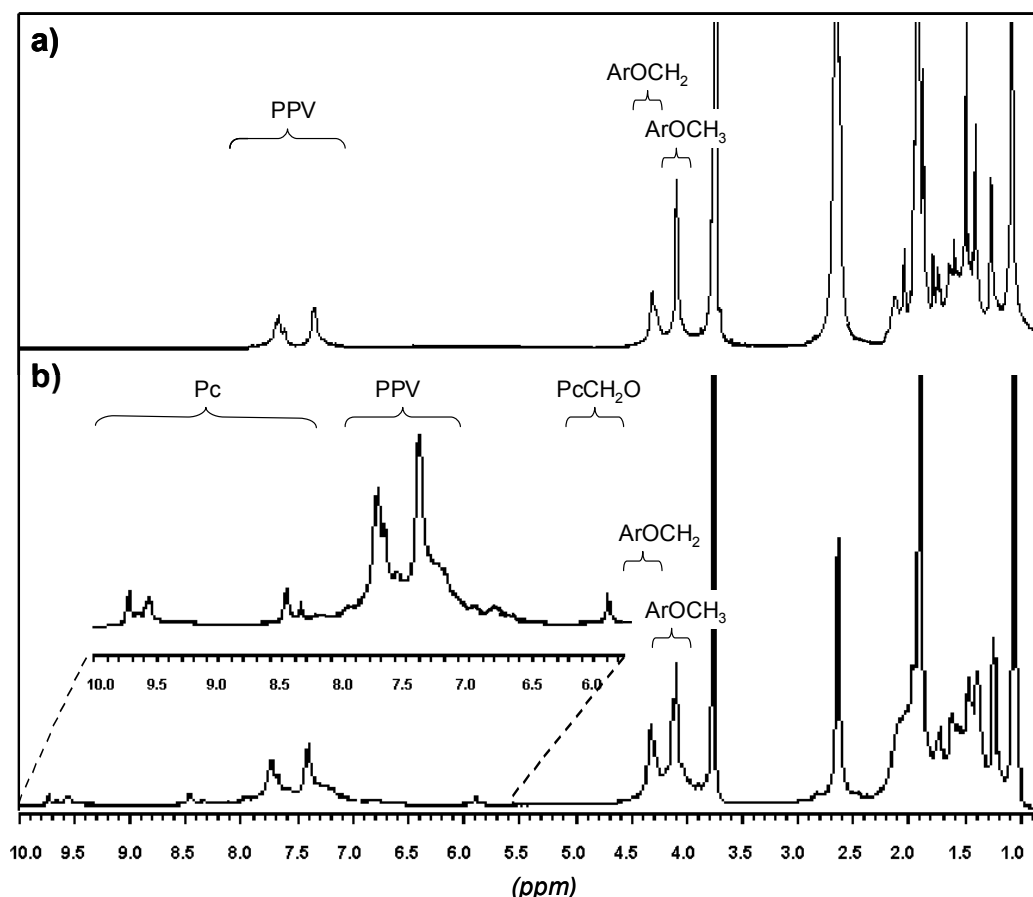


Figura 71. Espectros de ^1H -RMN en THF-d_6 (a) del copolímero sin funcionalizar **30** y (b) del copolímero funcionalizado lateralmente con ftalocianinas **31**.

En el espectro de UV-Vis. del oligómero **31** (Figura 72) se observan las bandas debidas a la ftalocianina (bandas B y Q) a longitudes de onda de 341 nm y 672 nm, respectivamente, y a 503 nm y con una elevada intensidad, la banda correspondiente a transiciones π - π^* del esqueleto conjugado de PPV. Esta banda de absorción que aparece desplazada hacia el rojo, en torno a 20-45 nm, con respecto a los casos anteriores (polímeros u oligómeros vía Knoevenagel o Wadsworth-Horner-Emmons, respectivamente), podía estar indicando que habría pocos defectos en la cadena conjugada del polímero, y que además, no habría sufrido ningún tipo de degradación durante la reacción de esterificación, como tampoco ocurre en reacciones análogas descritas en la literatura sobre el mismo polímero.⁹⁰ Se puede concluir, que tanto las

⁹⁰ L. Lutsen, P. Adriansens, H. Becker, A. J. Van Breemen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Macromolecules* **1999**, 32, 6517.

bandas debidas a la ftalocianina como la correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$ del esqueleto conjugado de PPV, apenas aparecen desplazadas en comparación con sus precursores **19** y **30**, demostrando que no hay ningún tipo de interacción entre ambas unidades en el estado fundamental. También hay que destacar que la banda debida al esqueleto polimérico se presenta con una elevada intensidad, a pesar de tener un coeficiente de absorción molar menor ($\epsilon = 28.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, para MDMO-CPM, en THF), superior al de la banda Q ($\epsilon = 230.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, en THF) de la ftalocianina. Este hecho demuestra que la funcionalización con unidades de ftalocianina a lo largo de las cadenas poliméricas no es cuantitativa. Se ha hecho un cálculo del grado de funcionalización utilizando la Ley de Lambert-Beer, y con los datos de absorptividad molar antes descritos y los valores de absorbancia reflejados en el espectro, obteniéndose un valor aproximado del 9%, mientras que desde el punto de vista teórico podría haber sido posible hasta un 42% como máximo.

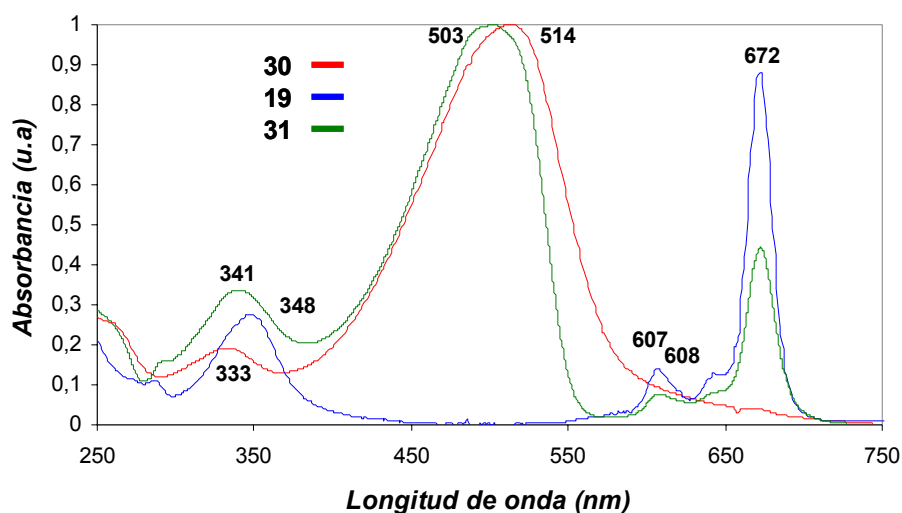


Figura 72. Espectros de absorción UV-Vis. de la hidroximetilftalocianina **19** (azul), el polímero precursor **30** (rojo) y el polímero funcionalizado con ftalocianinas **31** (verde).

La espectroscopía de IR-TF (Figura 73) permite ver las bandas debidas a la vibración longitudinal $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$ del grupo éster formado a 1730 cm^{-1} . No se observan, sin embargo las bandas dobles de vibración $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$ de un posible anhídrido de éster que se formaría por acoplamiento de grupos ácido carboxílicos entre dos cadenas laterales del copolímero **30**, y que aparecerían alrededor de 1820 y 1760 cm^{-1} . También presenta una banda de vibración fuera del plano $\delta_{\text{oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H})$ indicativa de la

configuración todo-*trans* de los doble enlaces a 969 cm^{-1} a número de onda referible al del precursor **30** (970 cm^{-1}).

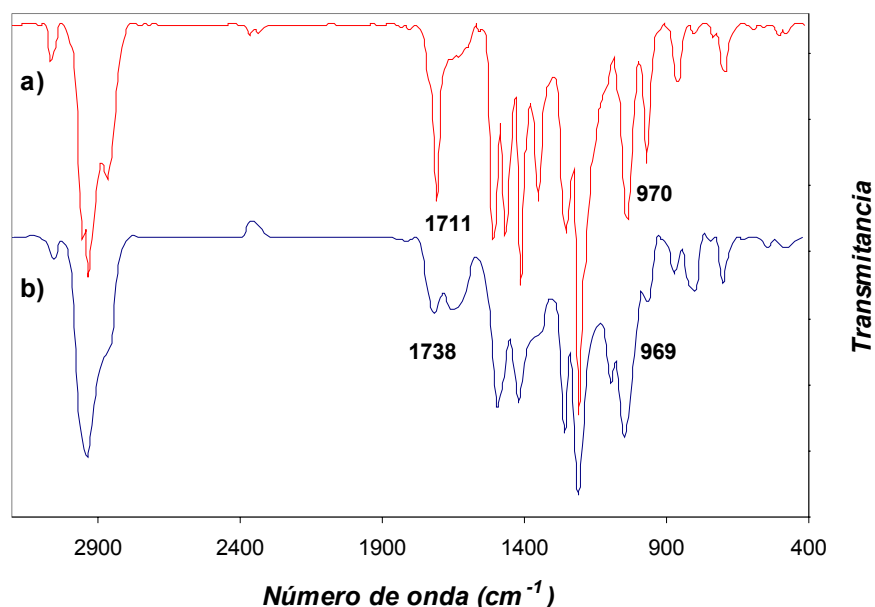
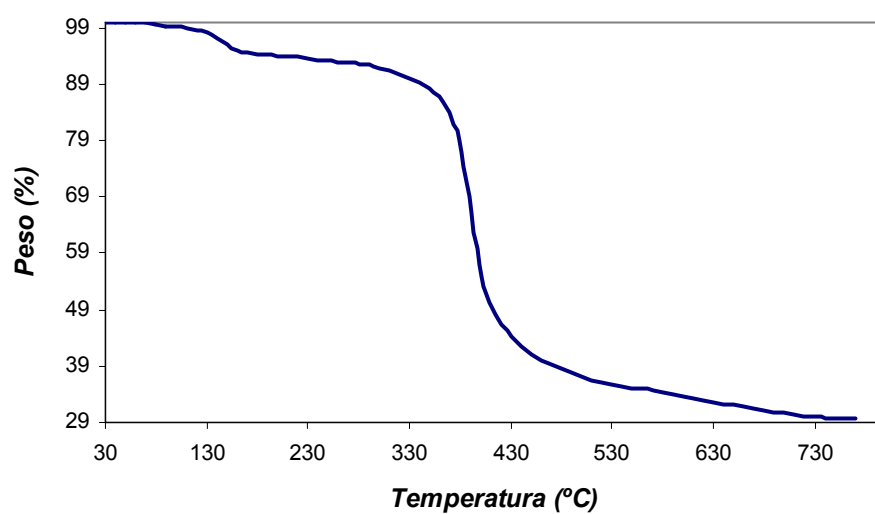


Figura 73. Espectros de IR-TF realizados en pastilla de KBr (a) del precursor polimérico sin funcionalizar **30** en rojo y (b) del polímero funcionalizado con ftalocianinas **31** en azul.

Por otra parte, el estudio por TGA (Figura 74) de **31** presenta a baja temperatura (aprox. $131\text{ }^{\circ}\text{C}$) pérdidas de masas debidas a humedad, trazas de disolvente o a una pequeña reestructuración de la disposición de los ovillos poliméricos, con una pérdida del 5% de masa. A $373.73\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa la pérdida de mayor peso, con un valor del 57.6%, siendo la más importante del termograma y muy referible a los valores para derivados de PPV previamente descritos⁸⁷ Al comparar los datos obtenidos con este polímero con los estudiados anteriormente, se puede confirmar que la estabilidad del polímero **28c** se debe a la homogeneidad de las cadenas que lo componen como consecuencia del método de síntesis seguido.



*Figura 74. Termograma de estabilidad del polímero funcionalizado lateralmente con ftalocianinas **31**, frente a la temperatura.*

Y finalmente, también para este copolímero el estudio por DSC no da lugar a ninguna información acerca de la T_g ni de la T_m .

1.5 Estudio de las Propiedades Electroquímicas de los Poliméricos Funcionalizados Sintetizados

1.5.1. Introducción

Voltametría cíclica (Cyclic voltammetry), CV.⁹¹ Es una de las técnicas analíticas más útiles y versátiles para el estudio de sistemas redox. El estudio voltamétrico se basa en la medida de la corriente eléctrica generada por un par de electrodos en función del potencial existente entre los mismos. En estos experimentos el potencial está sujeto a una variación continua y lineal en función del tiempo, cuya velocidad se denomina velocidad de barrido. Como su nombre indica, una de las principales características es que el barrido de potenciales es cíclico, es decir el sentido del potencial se invierte a un determinado valor hasta alcanzar el valor inicial de potencial en sentido opuesto. Ventajas: la especie de reacción generada tras el proceso de transferencia electrónica en el barrido directo, pueda ser confirmada en el barrido inverso. Los resultados de la doble onda invertida son: obtención de los potenciales redox formales, detección de las reacciones químicas que preceden o siguen la reacción electroquímica y evaluación de la cinética de la transferencia electrónica.

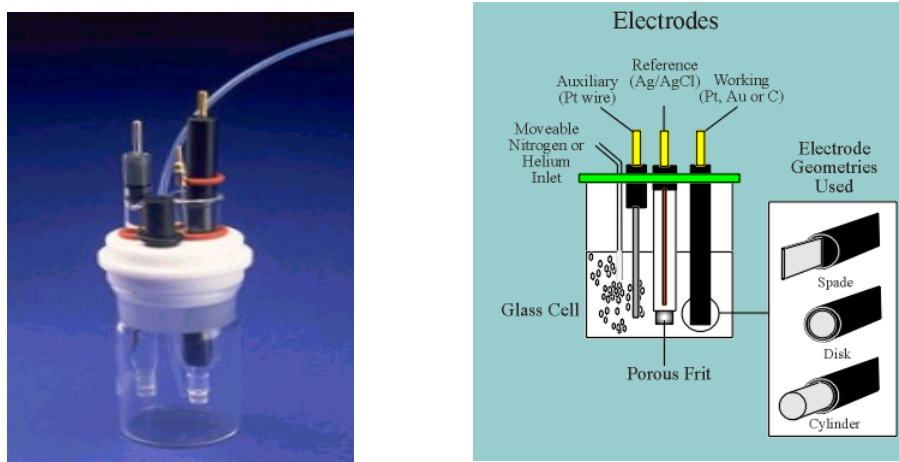


Figura 75. Célula electroquímica usada en los experimentos de voltametría cíclica.

⁹¹ J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1984**, 23, 831.

Los experimentos de voltametría cíclica se realizan en una célula electroquímica (*Figura 75*), en la que en un disolvente adecuado se sumergen tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y electrodo auxiliar) un electrolito inerte y la muestra a estudiar.

En el *electrodo de trabajo* se producen los fenómenos electroquímicos a estudiar, habitualmente, suelen ser metales nobles o grafito. Un segundo electrodo, *electrodo de referencia*, mantiene un potencial constante que se toma como referencia, con el que se miden los potenciales de los otros electrodos presentes en la célula. Los electrodos de referencia más utilizados son: electrodo de calomelanos ($\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}^0$) y el electrodo de Ag^0/AgCl , aunque éste último presenta a veces serios inconvenientes en disoluciones no acuosas, por lo que se sustituyen por el par $\text{Ag}^0/\text{AgNO}_3$ o $\text{Ag}^0/\text{AgClO}_4$, conocidos como par Ag^0/Ag^+ . En algunos casos, se emplea el par redox Fc/Fc^+ (ferroceno/catión ferrocinio) como referencia interna adicional. El último electrodo es el *electrodo auxiliar*, de platino, que funciona como fuente de electrones y permite que la corriente eléctrica sea conducida por el circuito externo a través de la célula. La presencia del electrodo auxiliar es fundamental cuando se realizan estudios en disoluciones orgánicas. Los disolventes orgánicos más habituales son CH_3CN , DMF, CH_2Cl_2 o THF, en los que se disuelven electrolitos inertes, tales como perclorato, hexafluorofosfato, o tetrafluoroborato de tetrabutilamonio.⁹²

En la técnica por voltametría cíclica, la información electroquímica se obtiene por el estudio de las ondas redox representadas en una gráfica (voltamograma) en la que se enfrentan intensidad de corriente que fluye a través de la célula y potencial aplicado (*Figura 52*). Normalmente se aplica un potencial creciente sobre la célula a una velocidad de 20-600 mV/s, midiendo la corriente generada en la misma. El barrido de potencial se realiza sobre un intervalo restringido por el tipo de disolvente y las especies electroactivas dentro del intervalo ± 3.0 V, y las corrientes que se miden son del orden de 1-100 μA .

Cuando se induce una diferencia de potencial entre los dos electrodos de la célula electroquímica, los iones negativos y positivos del electrolito migran al electrodo con carga opuesta a la que poseen. Estos iones se disponen alrededor de los electrodos y los cubren totalmente formando una capa monoiónica capaz de neutralizar el campo eléctrico generado. Según se incrementa la diferencia de potencial, el número de iones que se mueven y se sitúan alrededor del electrodo se incrementa también, de tal modo que las moléculas que permanecen en el seno de la disolución apenas sienten el efecto del campo por lo que su aproximación a los electrodos está prácticamente gobernada por la difusión.

⁹² *Organic Electrochemistry* (Eds.: H. Lund, O. Hammerich), Marcel Dekker, New York, **2001**.

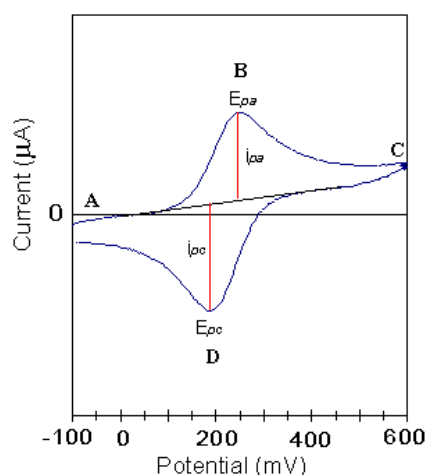


Figura 76. Onda redox de un voltamograma cíclico genérico.

Cuando el valor del potencial aplicado se aproxima al potencial redox de la muestra, se genera una corriente neta que se incrementa de manera exponencial hasta alcanzar un máximo (punto B, *Figura 76*), donde el potencial aplicado es capaz de oxidar/reducir cualquier molécula que llegue por difusión a los electrodos. Como las moléculas están continuamente aproximándose a los electrodos, se oxidan/reducen disminuyendo la concentración de moléculas neutras, provocando que la corriente generada sea dependiente de la velocidad de transferencia de masa a la superficie del electrodo, obteniéndose un pico asimétrico. Una vez se ha alcanzado el valor del potencial máximo, el barrido se realiza en sentido inverso (punto C), la corriente que se registra decae hasta que se alcanza de nuevo el potencial redox. A partir de aquí, se produce una transformación de la especie cargada a la especie neutra de partida, generándose una corriente igual en magnitud a la del primer barrido aunque de signo contrario, y se tendrá una respuesta en forma de pico invertido con respecto al obtenido en el primer barrido (punto D). El barrido de potencial se puede realizar en sentido positivo (oxidación) o en sentido negativo (reducción).

Los parámetros más importantes en un voltamograma cíclico son la intensidad de corriente de pico anódico (i_{pa}), la corriente de pico catódico (i_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}) y el potencial de pico catódico (E_{pc}). La intensidad se puede medir por extrapolación de la corriente en la línea base, como se muestra en la *Figura 76*. A su vez, el potencial formal de reducción (E^0) del par redox (con respecto al electrodo de referencia o a la referencia interna) está centrado entre E_{pa} y E_{pc} (*Ecuación 7*)

$$E^0 = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

Ec. 7

El valor del potencial formal es fiable sólo si el sistema es *electroquímicamente reversible*, es decir, si la migración de las especies cargadas está gobernada por difusión y si las especies redox son estables e intercambian electrones con los electrodos de forma rápida. Un ejemplo de comportamiento de tipo Nernst (reversible) está representado en la *Figura 77a*. Bajo estas condiciones, la representación de la altura de pico (anódico o catódico) frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, resulta en una línea recta que pasa a través del origen (*Figura 77b*).

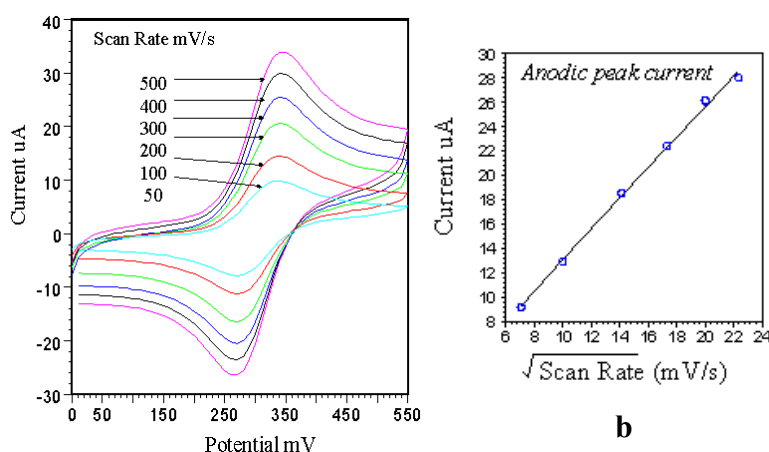


Figura 77. a) Ejemplo de una onda redox con un comportamiento reversible. b) Representación de la corriente frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Asumiendo que las cinéticas de reacción son más rápidas que la velocidad de barrido, en el equilibrio las concentraciones de las especie oxidada y reducida en la superficie del electrodo cumplen la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_O}{C_R}$$

Ec. 8

donde C_O y C_R representan las concentraciones en la superficie del electrodo de las especies oxidada y reducida, respectivamente. Si el sistema está controlado por difusión (situación típica en la voltametría cíclica), se cumple la Ley de Difusión de Flick continuando los procesos de oxidación y reducción; y el pico de corriente (i_p) viene dado por la ecuación de Randles-Sevcik:

$$I_o = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_o^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$$

Ec. 9

Donde A representa el área del electrodo expuesto a la disolución (cm^2), n es el número de electrones transferido, C es la concentración de especies cargadas (oxidadas como reducidas, en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) y v la velocidad de barrido (V/s).

El número de electrones transferido en la reacción n , se puede determinar a partir de la ecuación de Nernst:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 0.059 / n$$

Ec. 10

Un proceso que implica la transferencia de un único electrón presenta una onda redox electroquímicamente reversible cuando $\Delta E_p \approx 59 \text{ mV}$. En los casos donde este valor está comprendido entre 60-100 mV, se dice que el proceso es *electroquímicamente cuasirreversible*.

El perfil del voltamograma puede alterarse cuando ocurren reacciones químicas secundarias acopladas al proceso redox o si ocurren procesos físico-químicos de adsorción de reactivos o de productos sobre los electrodos. En estos casos, ΔE_p los valores pueden alcanzar valores entre 100-600 mV, entonces se dice que el sistema es *electroquímicamente irreversible*. De echo, estas situaciones tan alejadas de la "idealidad" son de gran interés desde el punto de vista químico, ya que identifican transferencias electrónicas, reacciones secundarias, ... etc.

1.5.2. Estudio electroquímico de los oligómeros sintetizados por reacciones de Wadsworth-Horner-Emmons y Knoevenagel

El estudio electroquímico de los oligómeros **28** y **29** se ha realizado mediante la técnica de voltametría cíclica (CV). Las medidas se hicieron en disolución de THF, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón. Se utilizó hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF_6) 0.1 M como electrolito inerte, y el par Ag^0/AgCl como electrodo de referencia. La velocidad de barrido escogida fue de 100 mV/s, en condiciones experimentales idénticas de concentración y temperaturas.

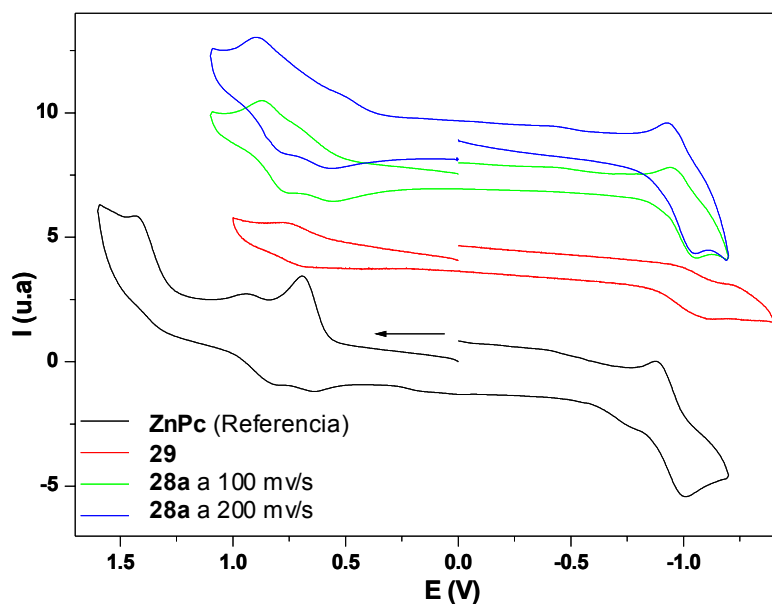


Figura 78. Voltamogramas de las especies oligoméricas **28a** (en verde: a 100 mV/s, en azul: a 200 mV/s) y **29** (en rojo) así como de la ftalocianina referencia (en negro).

Este estudio permitirá comprobar la existencia de interacciones intramoleculares en el estado fundamental entre las unidades de ftalocianina y de oPPV. Como compuesto de referencia se ha utilizado tetra-*terc*-butilftalocianinato de cinc **13a**.

La ftalocianina de referencia en el rango de potenciales negativos muestra un proceso de reducción monoelectrónico de -0.94 V (Figura 78, negro), mientras que en el rango de potenciales positivos presenta una serie de procesos de oxidación monoelectrónicos de 0.66, 0.88 y 1.42 V.

El oligómero **28a** (Figura 78, en verde) presenta dos ondas de oxidación reversibles a valores de 0.61 y 0.81 V, desplazadas anódicamente respecto a la Pc de referencia, junto con una onda de reducción a $E_{1/2, \text{red}} = -0.99$ V a potencial ligeramente más negativo que el de la ftalocianina **13**. Los datos obtenidos para los procesos redox que se producen en este sistema oligomérico, indican que la unidad de ftalocianina se oxida con mayor facilidad que la Pc modelo, ello implica la posible existencia de una estabilización de las especies catiónicas debida a la presencia del fragmento de oPPV, que generalmente exhibe propiedades dadoras. De manera semejante, la mayor densidad electrónica sobre la ftalocianina dificulta los procesos de reducción, como se extrae del potencial de reducción más negativo.

Por su parte el estudio del voltamograma del oligómero **29** (Figura 78, rojo) presenta una onda de oxidación de 0.72 V desplazada anódicamente con respecto al modelo de referencia, como consecuencia de la introducción de grupos nitrilo aceptores en el esqueleto conjugado, que dificultan la reducción de la ftalocianina. Sin embargo, el primer potencial de reducción visible se encuentra a -1.12 V, también desplazado hacia potenciales más negativos, lo que indicaría una dificultad mayor de la unidad ftalocianina para reducirse, a pesar de encontrarse con un déficit de densidad electrónica por la presencia del oligómero aceptor. Este hecho hace suponer que se trate de un proceso de reducción adicional asociado con el esqueleto oligomérico.

Compuesto	$E_{1/2 \text{ ox}}$ (V)	$E_{1/2 \text{ ox}}$ (V)	$E_{1/2 \text{ ox}}$ (V)	$E_{1/2 \text{ red}}$ (V)
13a	0.66	0.88	1.42	-0.94
28a	0.72	---	---	-1.12
29	0.61	0.81	---	-0.99

Tabla 14. Potenciales electroquímicos de la ftalocianina referencia **13a** y los oligómeros **28a** y **29**

En la Tabla 14 se recogen los datos electroquímicos arriba explicados, que evidencian interacciones intramoleculares entre la ftalocianina y el fragmento de oPPV para los dos sistemas oligoméricos **28a** y **29** en el estado fundamental.

1.6 Estudio de las Propiedades Fotofísicas de PPVs Funcionalizados con Ftalocianinas

1.6.1. Introducción

Fotosíntesis

En la fotosíntesis se producen un conjunto de transformaciones de energía lumínica en energía química mediante procesos de excitación en cascada y transferencias electrónicas entre pigmentos perfectamente organizados que poseen un gradiente de potenciales redox.⁹³ Estos procesos lo realizan plantas, algas y ciertas bacterias que almacenan la energía obtenida en forma de energía química, con la que luego sintetizar los principios inmediatos que necesitan.

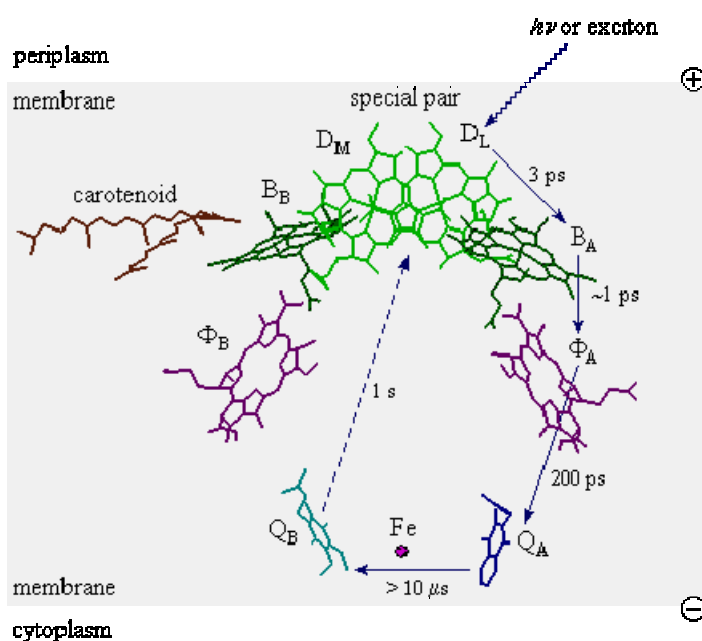


Figura 79. Esquema del centro de reacción fotosintético de la bacteria *Rb. Sphaeroides*.

⁹³ a) G. Gingras, *The Photosynthetic Bacteria* (Eds.; R.K. Clayton, W.R. Sistrom), Elsevier, Amsterdam, **1988**. b) A.J. Chirico, J.P. Allen, G. Feher, R. Huber, E.J. Lous, M.L. Paddock, *Biochemistry* **1994**, 33, 4584.

En la *Figura 79* se ha representado un esquema fotosintético modelo de un centro de reacción (el de la bacteria *Rb. Sphaeroides*). En la primera etapa,⁹⁴ la luz solar es absorbida por diferentes tipos de clorofilas (pigmentos) dispuestas dentro de una matriz proteica fuera de la membrana citoplasmática. El par o dímero DM-DL lo forman dos moléculas de clorofila acopladas electrónicamente. Este acoplamiento causa un desplazamiento de su absorción hacia el rojo, de modo que la excitación de cualquier cromóforo próximo al centro de reacción, da lugar a una transferencia electrónica al dímero. El par actúa como un sumidero de toda la energía recolectada por el sistema de pigmentos fotosensibilizadores que conforman el resto de clorofilas. Después que el dímero DM-DL se ha excitado, se desactiva rápidamente a través de la clorofila BA mediante una secuencia de transferencias electrónicas, produciendo el par radical $DL^{\cdot+}-\Phi_A^{\cdot-}$. El electrón se transfiere a través de la membrana desde el anión radical a la quinona A (QA), y de ésta a la quinona B (QB), formándose el nuevo par iónico $DL^{\cdot+}-QB^{\cdot-}$. De esta forma, el dímero se transforma en un par ión-radical bien aislado electrónicamente y espacialmente.

Una segunda excitación del centro de reacción permite la reducción de la semiquinona $QB^{\cdot-}$ a QB^{2-} , capturando dos protones del citoplasma y dando lugar a la especie neutra QBH_2 . Así, se crea un gradiente protónico a ambos lados de la membrana cuyo equilibrio, controlado a través de la misma, lo utiliza la célula para sintetizar moléculas capaces de almacenar energía, como ATP o NADH que posteriormente se emplearán para la síntesis de biomoléculas.

Transferencia Electrónica Fotoinducida en Sistemas Artificiales

Aunque los sistemas fotosintéticos artificiales están lejos de parecerse en complejidad y eficiencia a los sistemas naturales, si pueden emular, de forma sencilla, algunos de los procesos fotofísicos en los que se basan. De esta manera, ha surgido una nueva área de investigación consistente en el diseño, síntesis y estudio fotofísico de sistemas moleculares o supramoleculares compuestos por unidades fotoactivas.⁹⁵

⁹⁴ a) G. Feher, J.P. Allen, M.Y. Okamura, D.C. Rees, *Nature* **1989**, 339, 111. b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 829. c) R. Huber *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848. d) *The Photosynthetic Reaction Center* (Eds.: J. Deisenhofer, J.R. Norris), Academic Press, New York, **1993**. e) *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* (Ed.: R.E. Blankenship), Blackwell Science, **2002**.

⁹⁵ a) *Photoinduced Electron Transfer* (Eds.: M.A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**. b) V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Ellis Horwood, Chichester, **1991**. c) S. Speiser, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1953. d) J.G. Calbert, *Photochemistry*, Wiley, **1996**. e) D. Gust, *Nature*, **1997**, 386, 21. f) *Electron Transfer in Chemistry Vol. I-V* (Ed.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

Un esquema simplificado, puede representarse como una díada (*Figura 80*) formada por una unidad dadora de electrones (D) conectada a otra aceptora de electrones (A) a través de un espaciador o conector (L).

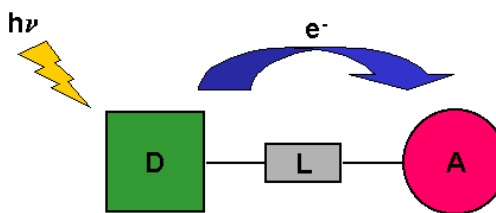


Figura 80. Representación del proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre una dadora (D) y un aceptor (A) conectados a través de un espaciador (L).

El primer paso consiste en la absorción de luz, generalmente por la unidad dadora aunque también puede hacerlo en su lugar la aceptora, actuando como antena o unidad fotosensibilizadora. Energía que se emplea en excitar o promover un electrón a un estado electrónico excitado, a continuación se producen una serie de procesos exergónicos, siendo los más importantes la transferencia electrónica o de energía. Éste último, implica la formación de un par iónico o estado con separación de carga (CS) que se puede emplear para generar trabajo útil⁹⁶ y funcionar como componentes potencialmente eficientes en dispositivos fotovoltaicos moleculares.

El interés de esta área de investigación subyace en comprender la influencia de ciertos factores en lo relativo a la eficiencia de la formación de un par radical de vida elevada, factores tales como la naturaleza y acoplamiento electrónico de las unidades D y A, sus disposiciones geométricas relativas y el papel y naturaleza del espaciador. Una vez conocidos los fenómenos que gobiernan estos sistemas, se pueden organizar en algún tipo de arquitectura o fase condensada para ser empleados en dispositivos que transformen la energía solar en algún otro tipo de energía más aprovechable, como en energía química,⁹⁷ en equivalentes eléctricos o en la formación de *bits*.⁹⁸

⁹⁶ a) H. Kurreck, R. Huber, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 849. b) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40. c) H. Dürr, S. Bossmann, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 905. d) H. Imahori, S. Fukuzumi, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, 14, 525.

⁹⁷ a) D. Gust, T.A. Moore, A.L. Moore, S.-J. Lee, E. Bittersmann, D.K. Luttrull, A.A. Rehms, J.M. DeGraziano, X.C. Ma, F. Gao, R.E. Belford, T.T. Trier, *Science* **1990**, 248, 199. b) I.M. Bennett, H.M.V. Farfano, F. Bogani, A. Primak, P.A. Liddell, L. Otero, L. Sereno, J.J. Silber, A.L. Moore, T.A. Moore, D. Gust, *Nature* **2002**, 420, 398. c) P.A. Liddell, G. Kodis, J. Andreasson, L. de la Garza, S. Brandyopadhyay, R.H. Mitchell, T.A. Moore, A.L. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4803.

⁹⁸ a) V. Balzani, A. Credi, F.M. Raymo, J.F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3348. b) V. Balzani, A. Credi, M. Venturi in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Eds.: F. Vögtle, J.F. Stoddart, M. Shibasaki), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

Requerimientos de la transferencia electrónica fotoinducida

Dentro de este contexto, los sistemas moleculares o supramoleculares deben cumplir una serie de requisitos fundamentales en lo relativo a la transferencia electrónica fotoinducida.

- El sistema debe presentar altos coeficientes de extinción en la parte del espectro correspondiente al visible.
- Los rendimientos cuánticos que conduzcan al estado con separación de carga (CS) deben estar maximizados para que no se pierda la energía de excitación ($K_{cs} \gg K_d$, ver *Figura 81*).
- Por la misma razón, el nivel energético del estado con separación de carga (CS) debe estar muy próximo en energía del estado del estado excitado inicial. La diferencia entre uno y otro (ΔG_{CT} , ver *Figura 81*) determinará la magnitud del trabajo útil que el sistema es capaz de generar.
- Por último, el tiempo de vida medio del par ion-radical debe ser lo suficientemente elevado ($> 1\mu s$) como para que el sistema sea capaz de producir trabajo químico.

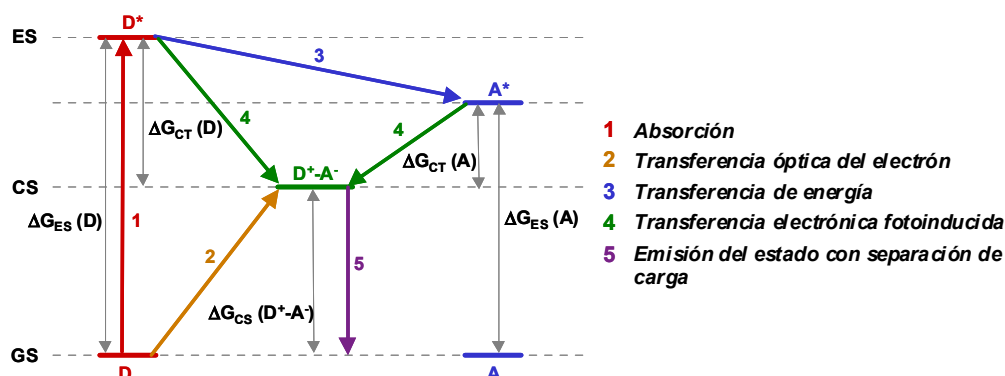


Figura 81. Representación de los fenómenos fotofísicos de un sistema dador/aceptor tras fotoexcitación de la unidad dadora.

Estudio del Proceso Fotofísico

Cuando la radiación electromagnética interacciona con un cromóforo, parte de esta radiación se puede absorber provocando la excitación electrónica del cromóforo. El camino a partir del cual la especie excitada evoluciona es diverso. Puede dar lugar a

la formación de nuevas especies químicas (fotoquímica) o desactivarse al estado fundamental del cromóforo a través de múltiples procesos (fotofísica).⁹⁹

Todos los procesos pueden englobarse en un *diagrama de Jablonski* (Figura 82) y pueden agruparse en dos tipos principalmente:

- Procesos Radiativos:
 - Absorción [(1)]
 - Fluorescencia [(2)]
 - Fosforescencia [(3)]
- Procesos no radiativos:
 - Relajación vibracional [(4)]
 - Conversión interna [(5)]
 - Cruce Intersistemas [(6)]

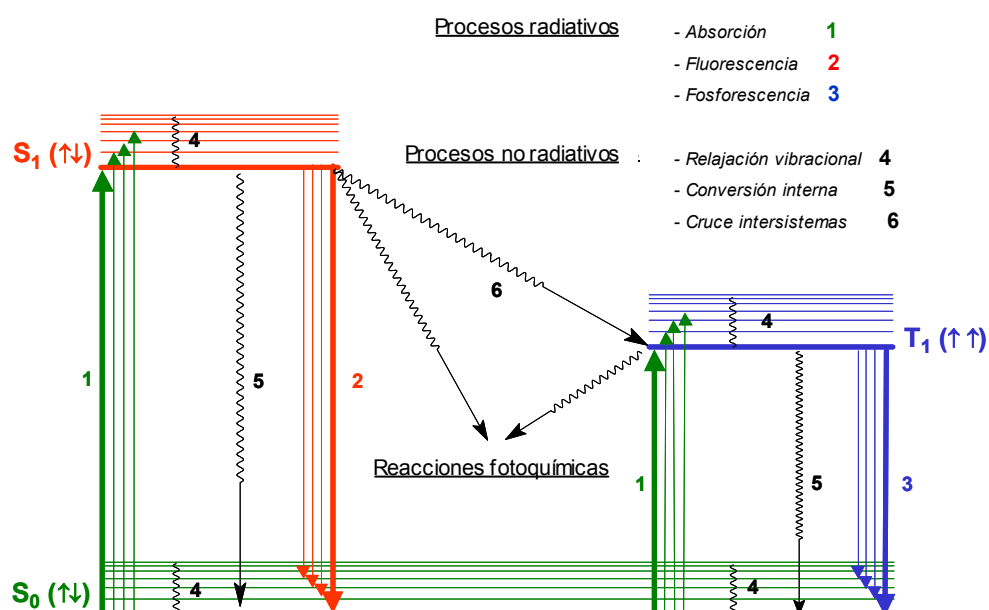


Figura 82. Representación en un diagrama de Jablonski de los principales fenómenos fotofísicos unimoleculares.

El Principio de exclusión de Pauli exige que la configuración electrónica del estado fundamental de cualquier átomo o molécula presente los electrones en cada uno de los orbitales atómicos o moleculares apareados con los espines opuestos. Ya que la multiplicidad del sistema (M) viene dada por ($M = 2s + 1$) donde ($s = \sum s_i$), en el

⁹⁹ N.J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1991.

estado fundamental $s = 0$ y por tanto $M = 1$, lo que se denomina *estado singlete* (S_0). Cuando la radiación electromagnética interacciona con la materia, si ésta posee la energía adecuada (frecuencia) que separa el nivel energético ocupado con el superior vacío se puede producir la absorción de esta energía y promocionar uno de los electrones al nivel energético superior ($n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ son las transiciones electrónicas más típicas en el UV-Vis.). El Principio de exclusión de Pauli sin embargo, no restringe la multiplicidad del nuevo sistema excitado, pudiendo ser *singlete* (S_n) ($s = 0$; $S_n = 1$) con los dos electrones apareados en diferentes orbitales o *triplete* (T_n) ($s = 1$; $S_n = 3$) que presenta los electrones en cada orbital con los espines antiparalelos. Sin embargo sí se observa que las transiciones electrónicas desde el estado fundamental (S_0) ocurren sin modificación del espín y se denotan como transiciones $S_0 \rightarrow S_n$.

Si la molécula está en un estado vibracional alto, después de la excitación (porque la distancia internuclear de la molécula en el estado excitado sea mayor que en el estado fundamental), el exceso de energía vibracional se puede perder mediante colisiones intermoleculares. Esta energía se convierte en energía cinética y aparece en forma de calor en la muestra; tal transferencia de energía entre niveles se denomina *no radiativa*. Cuando la molécula se encuentra en un estado vibracional más bajo dentro del estado excitado, ésta se puede desactivar emitiendo radiación y volviendo a estar el electrón en el estado fundamental apareado. La radiación emitida en este último proceso, se denomina *fluorescencia* y normalmente, por la pérdida no radiativa ocurrida, es de frecuencia (y por tanto de energía) más baja que la radiación de absorción inicial. El desplazamiento entre el máximo de absorción y el de emisión es conocido como desplazamiento de Stokes, y cuya magnitud es relativa a características vibracionales y de distancia nuclear en el medio circundante (disolvente) entre ambos estados.

En contraste, los procesos denominados conversión interna y cruce intersistemas, son procesos isoenergéticos no radiativos entre dos estados de la misma multiplicidad (singlete-singlete) o diferente (singlete-triplete), respectivamente. Estas transiciones son generalmente seguidas por una relajación vibracional.

Cuando dos estados excitados de diferente multiplicidad tienen energías similares, factores cinéticos sin radiación como las colisiones atómicas, puede inducir la transferencia de un estado a otro. Esta transición generalmente va acompañada de una pérdida de energía vibracional en forma de calor tras haber pasado al estado triplete, lo que impide su retorno al estado singlete excitado. La desactivación final hacia el estado singlete del estado fundamental, denominado *fosforescencia*, ocurre de forma muy lenta debido a que es una transición prohibida ($\Delta S \neq 0$) y su espectro -

como el de fluorescencia- aparece desplazado a menores frecuencias con respecto al de absorción.

Existen otros tipos de desactivaciones desde el triplete menos habituales como la emisión fluorescente retardada, que se basa en el retorno desde el estado triplete al estado singlete excitado. Este proceso ocurre por dos caminos *i*) aniquilamiento (recombinación triplete-triplete) que genera un estado singlete excitado y un estado singlete fundamental o *ii*) reactivación térmica de los estados singletes.

Cuando en el medio está presente otro cromóforo, la energía de excitación se puede transferir desde el estado singlete o triplete en forma de un fotón (*transferencia de energía*) o de un electrón (*transferencia electrónica*). Todos estos procesos están representados en la *Figura 81*. Ambos procesos son exotérmicos, de modo que la probabilidad de que ocurran depende de las energías relativas de los estados excitados de ambas unidades y de la energía del estado con separación de carga. La eficiencia de estos procesos es considerablemente mayor cuando ambas especies están conectadas a través de un espaciador (*proceso intramolecular*) frente a la simple difusión en el medio (*proceso intermolecular*).

Los procesos de transferencia de energía son muy útiles en fotoquímica para generar o desactivar estados emisores o altamente reactivos. Las moléculas que transfieren su energía de excitación a otras especies que no absorben a la longitud de onda a la que se irradia se les conoce como fotosensibilizadores y una de las aplicaciones más interesantes de estas especies altamente reactivas es en la *terapia fotodinámica del cáncer*.⁶²

Por otro lado, la formación de un estado con separación de carga por transferencia electrónica fotoinducida, es la base de la conversión de energía luminosa de forma natural o artificial. La viabilidad termodinámica de este proceso redox se incrementa con bajos potenciales de ionización de la entidad dadora y alta afinidad electrónica por parte de la entidad aceptora de la molécula cuando se excita a un nivel energético superior. De hecho, el par iónico generado es otro tipo de estado excitado cuya desactivación puede ser de tipo radiativo (con emisión de luz) o no radiativo (recombinación de carga) que pueden degenerar después a reacciones químicas. A este tipo de estado excitado puede accederse en ciertos casos directamente por la absorción directa de luz (transferencia electrónica óptica).

Aspectos técnicos básicos en la caracterización fotofísica

La caracterización fotofísica de un sistema D/A conlleva la determinación de la eficiencia y dinámica de las diferentes rutas de desactivación que siguen a la excitación, y a la energía y tiempos de vida de los estados transitorios generados. Estas medidas se realizan por combinación de varias técnicas fotofísicas, algunas de las cuales se resumen a continuación.

a) Experimentos de emisión del estado excitado singlete

La emisión desde el estado singlete excitado y el espectro de fluorescencia se miden en un espectrofluorímetro, representándose la intensidad de emisión fluorescente (a longitud de onda fija correspondiente a alguna de las bandas de máxima absorción) en función de la longitud de onda de emisión. La energía del estado excitado singlete se obtiene como la intersección de las curvas de emisión y absorción normalizadas (*Figura 83*).

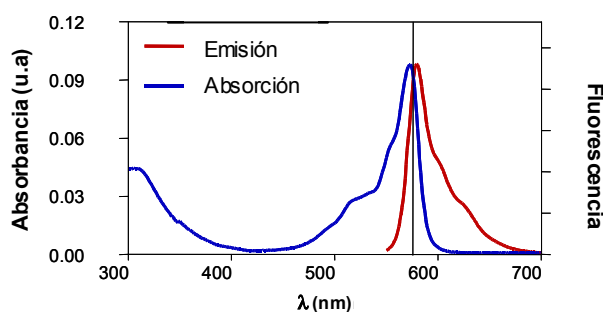


Figura 83. Determinación de la energía del estado excitado singlete como la longitud de onda correspondiente a la intersección de los máximos de absorción y emisión.

De manera inversa, un *espectro de excitación* se obtiene mediante el barrido a las longitudes de onda que resulten en un aumento de la señal de emisión, medida muy útil para la determinación de los mecanismos de transferencia electrónica.

La eficiencia de un determinado proceso de desactivación de un estado excitado (fluorescencia, fosforescencia, transferencia de energía...) se mide a partir del *rendimiento cuántico* (Φ), su magnitud es directamente proporcional al tiempo de vida medio del estado excitado original (τ), que representa la relación entre la constante de velocidad del proceso investigado (k) y la suma de las constantes de velocidad de todos los procesos que conducen a la desactivación del estado excitado ($\sum k_i$) (*Ecuación 11*).

$$\Phi = \frac{k}{\sum k_i} = k \cdot \tau \quad \text{Ec. 11}$$

Por ejemplo, el *rendimiento cuántico de fluorescencia* (Φ_F) es una medida de la fracción de fotones emitidos por fluorescencia con respecto al total de fotones absorbidos, y su valor se puede comparar por el área limitada por la curva de emisión con la de un compuesto de referencia adecuado. Ambos deben excitarse a la misma longitud de onda.

Las medidas de parámetros fotofísicos dinámicos, tales como tiempos de vida de los estados excitados requiere *métodos resueltos en el tiempo* (*time-resolved methods*). Los *tiempos de vida de emisión fluorescente* pueden ser determinados por la técnica de *cuento de fotones individuales* (*single photon counting*) que básicamente consiste en medir del tiempo requerido por un único fotón para pasar a través de una muestra y llegar al detector, comparado con una señal de referencia.

b) Experimentos de absorción transitoria

De forma análoga a las medidas de absorción del estado fundamental, la absorción de estados transitorios (*p. ej.* $S_1 \rightarrow S_n$, $T_1 \rightarrow T_n, \dots$) se puede obtener mediante la población inicial de los estados excitados electrónicos por un haz de luz láser. La técnica de *fotólisis de centelleo resuelta en el tiempo* (*time-resolved flash photolysis*) permite la caracterización espectral de especies químicas de vida corta, reacciones de transferencia de carga o los fenómenos de transferencia de energía. El espectro de absorción transitoria muestra características distintas a las de la absorción en el estado fundamental.

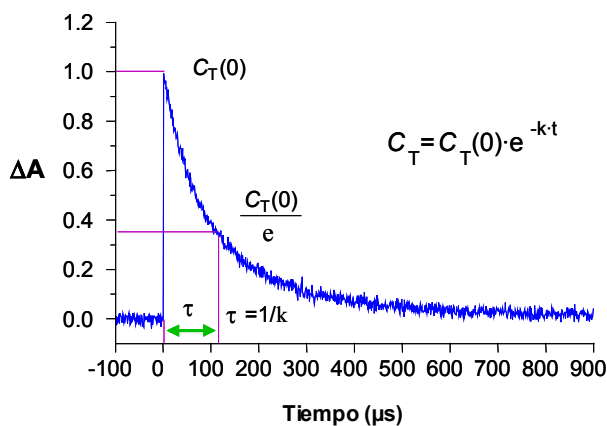


Figura 84. Curva monoexponencial genérica del decaimiento del estado excitado.

Como consecuencia de la resolución dependiente del tiempo (en la escala del pico o nanosegundo), la evolución de la absorbancia está en función del tiempo, y así se puede estudiar la cinética de decaimiento del estado excitado. El máximo de la señal se obtiene inmediatamente después del pulso del láser de excitación, cuando la concentración de moléculas excitadas es máxima. En ausencia de reacciones bimoleculares, el decaimiento de las especies transitorias genera curvas cinéticas que se ajustan por regresión monoexponencial, como se muestra en la *Figura 85*.

Con el análisis matemático de estas señales, se obtienen parámetros cinéticos tales como la constante de velocidad (k) para un proceso determinado y el tiempo de vida del estado excitado (τ). Este tiempo se define como el tiempo requerido para que la concentración de una determinada especie transitoria ($C_T(0)$) alcance una concentración determinada ($C_T(0)/e$).

Simultáneamente al decaimiento de una especie transitoria, el producto de desactivación posee una cinética similar lo que complica las características espectrales del proceso. Esta información se vuelve decisiva en la determinación del camino de desactivación que ocurre tras la excitación.

c) experimentos del estado excitado triplete

La manera más directa para poder estimar la *energía del estado triplete* es recoger el espectro de fosforescencia. En contraste a las medidas de fluorescencia, la observación de la transición prohibida $S_0 \rightarrow T_1$ es muy distinta, por ello la energía del triplete se asigna al máximo de la banda de fosforescencia. Esta señal de la emisión es a menudo tan débil, que para poder distinguirla se debe aumentar hasta un máximo la población del triplete. Para conseguir una población elevada de este estado se emplean pulsos de haz láser que generan concentraciones elevadas de la especie excitada en el estado triplete y la emisión fosforescente se detecta empleando un detector de UV-Vis. o de IR cercano.

De manera equivalente, la producción de oxígeno singlete desde un estado triplete puede ser monitorizado por la emisión de la señal fosforescente a 1270 nm que proviene de la relajación ($O_2(^1\Delta_g) \rightarrow O_2(^3\Sigma_g)$). Los *rendimientos cuánticos de oxígeno singlete* (Φ_S) se puede calcular a partir del análisis de esta señal comparándola con una referencia cuyos rendimientos cuánticos sean conocidos. Debido a la alta eficiencia de esta transferencia de energía, los valores del rendimiento cuántico de oxígeno singlete representan el límite inferior del rendimiento cuántico de estados triplete (Φ_T).

1.6.2 Caracterización fotofísica de los oligómeros y polímeros de PPV sintetizados funcionalizados con ftalocianinas

Los estudios fotofísicos realizados con oligómeros y polímeros de PPV funcionalizados con ftalocianinas preparados en este trabajo han tenido como objetivo previo investigar las características fotofísicas de los mismos, para posteriormente poder conocer la respuesta de cada uno de los componentes por la presencia del otro en cada sistema PPV-Pc.

1.6.2.1 Experimentos de absorción en el estado fundamental

Los espectros de absorción (*steady-state absorption*) de los oligómeros y polímeros estudiados **28a**, **29**, **28b** y **28c**, muestran las bandas de absorción típicas de las unidades de ftalocianina, las bandas B y Q, a 350 y 675 nm, respectivamente, de manera análoga a como se presentan en los compuestos que se han tomado como referencia el tetra-*terc*-butilftalocianinato de cinc **13a** y el precursor monomérico **27** para la consecución de este estudio.

Se ha realizado un estudio comparativo de los espectros de absorción normalizados de todos estos compuestos (*Figura 85*). Lo primero que se observó fue un incremento en la intensidad la banda de absorción debida a la transición $\pi-\pi^*$ del esqueleto conjugado de PPV (~460 nm) a medida que aumentaba el tamaño del derivado oligo- o polimérico, y además un desplazamiento de la misma hacia el rojo. También se comprobó la existencia de un pequeño desplazamiento hacia el rojo del máximo de absorción de la banda Q (1-2 nm).

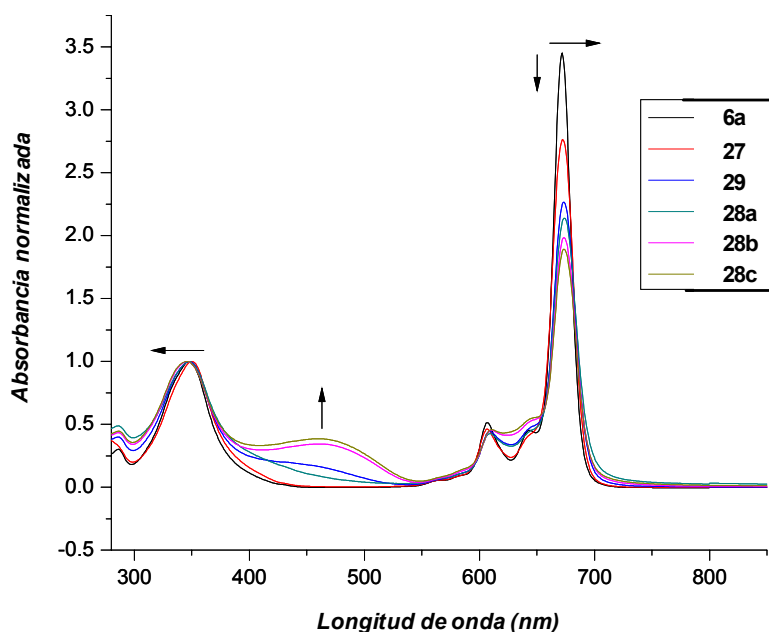


Figura 85. Espectros de absorción normalizados de los derivados **13a**, **27**, **28a**, **28b**, **28c** y **29** en THF.

1.6.2.2. Experimentos de emisión del estado excitado

Por su parte, los espectros de emisión fluorescente para cada uno de los derivados **13a**, **27**, **28a**, **28b**, **28c** y **29** (Figura 86) se obtuvieron por fotoexcitación con luz láser a 350 nm. En este nuevo experimento, también se pudo ver como la banda de emisión sufría un desplazamiento hacia el rojo con el aumento del número de unidades repetitivas de PPV de cada compuesto.

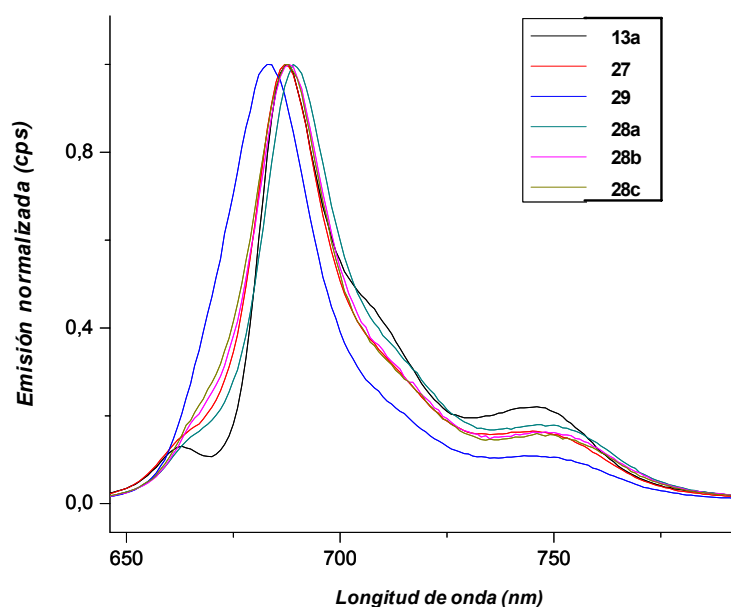


Figura 86. Espectros de emisión fluorescente normalizados de los derivados **13a**, **27**, **28a**, **28b**, **28c** y **29** realizados en THF, fotoexcitando a 350 nm.

Un estudio comparativo de los espectros tridimensionales de excitación/emisión entre los diferentes compuestos permitió conocer con mayor profundidad las propiedades fluorescentes de los mismos y analizar sus diferencias. Dichos espectros se registraron en unos rangos de 250-500 nm y 600-850 nm (*Figuras 87*). En todos los casos se empleó un filtro de corte a 500 nm, para eliminar los posibles efectos de segundo orden, representándose además, el cociente de la señal de emisión fluorescente y la señal del blanco del láser de fotoexcitación en función del tiempo y descartar así los artificios espectrales de la lámpara de excitación. La excitación a 350 nm condujo a un máximo de emisión de 688 nm, con excepción de los oligómeros **28a** y **29** que presentan una desviación de la tendencia general, mostrando máximos a 689 y 683 nm, respectivamente como ocurría en los espectros bidimensionales de la *Figura 87*. El hecho más importante que cabe destacar dentro de estos espectros tridimensionales es la emisión fluorescente que se produce en el rango de excitación entre 425-500 nm, zona del espectro donde es despreciable la absorción del estado fundamental de la ftalocianina. Este hecho aumenta especialmente en aquellos derivados constituidos por un número mayor de unidades de PPV (**28b** y **28c**), lo cual implica una fotosensibilización de las unidades ftalocianínicas por excitación en el rango de absorción del esqueleto conjugado de PPV.

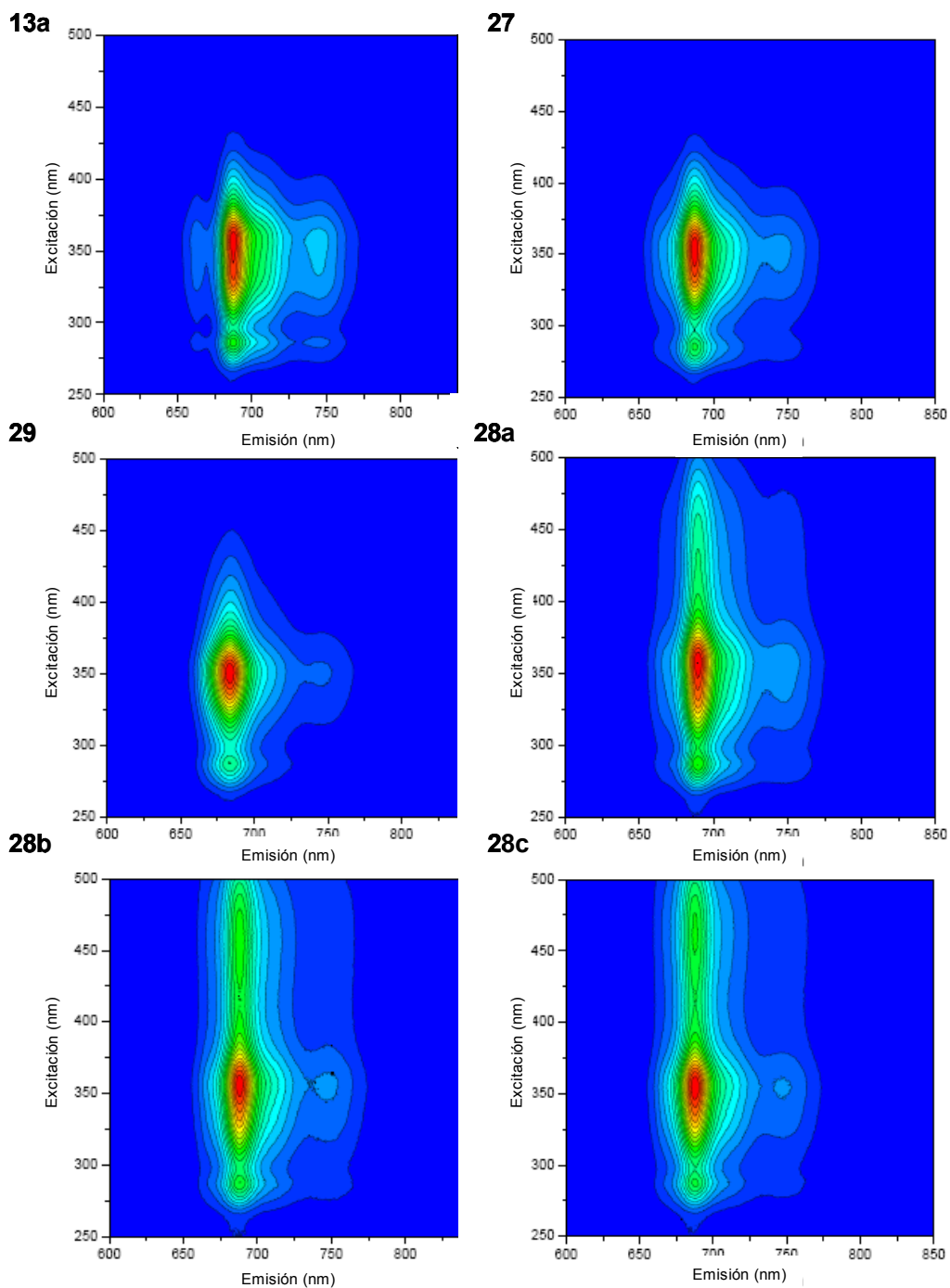


Figura 87. Espectros tridimensionales excitación/emisión para los derivados **13a**, **27**, **29**, **28a**, **28b** y **28c**, en THF.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia (Φ_F) tanto del monómero ftalocianínico **27** como de los derivados oligo- y poliméricos se determinaron respecto a la ftalocianina referencia **13a**, simétricamente sustituida, empleando el *método en gradiente*.¹⁰⁰ (Tabla 15, tercera columna). Una fotoexcitación a 350 nm (luz láser) de estos derivados conduce a unos valores de Φ_F con una clara tendencia hacia la disminución de los mismos según se incrementa el número de ftalocianinas, disminuyendo el número de fotones que se reemiten por desactivación desde el estado excitado singlete de la ftalocianina al estado fundamental. Por tanto, el incremento del número de unidades repetitivas de PPV disminuye la probabilidad de desactivación fluorescente (*quenching*) de forma eficiente, sugiriendo la presencia de un proceso adicional mayoritario de desactivación. Este proceso queda confirmado empleando la *espectroscopía de emisión resuelta en el tiempo* del que se extrapolan, por ajuste monoexponencial de la señal de decaimiento de la intensidad de emisión fluorescente con el tiempo, los valores medios del tiempo de desactivación del estado excitado singlete (Tabla 15, cuarta columna). Como se puede apreciar estos tiempos mantienen la misma tendencia, disminuyendo con el incremento del número de unidades repetitivas de PPV.

Compuesto	Unidades de Pc estimadas	Φ_F	τ (ns) (fluorescencia)	
13a	1	0.30	4.09	
27	1	0.27	4.17	
28a	4-7	0.18	3.66	1.81
28b	< 16	0.13	3.68	2.54
28c	< 23	0.04	3.27	0.82
29	2-4	0.23	3.40	0.91

Tabla 15. Datos comparativos referentes a los rendimientos cuánticos de emisión (Φ_F) y los tiempos de vida medios fluorescentes (τ).

¹⁰⁰ P. G. Seybold, M. Gouteman, *J. Mol. Spec.* **1969**, 31, 1

1.6.2.3. Experimentos de espectroelectroquímica

Así mismo, se realizaron experimentos de espectroelectroquímica (*Figura 88*) para identificar los máximos de absorción de las especies oxidadas y reducidas más importantes dentro del contexto de los posibles procesos de transferencia electrónica y/o energía fotoinducidos. Los ejemplos más representativos se representan a continuación:

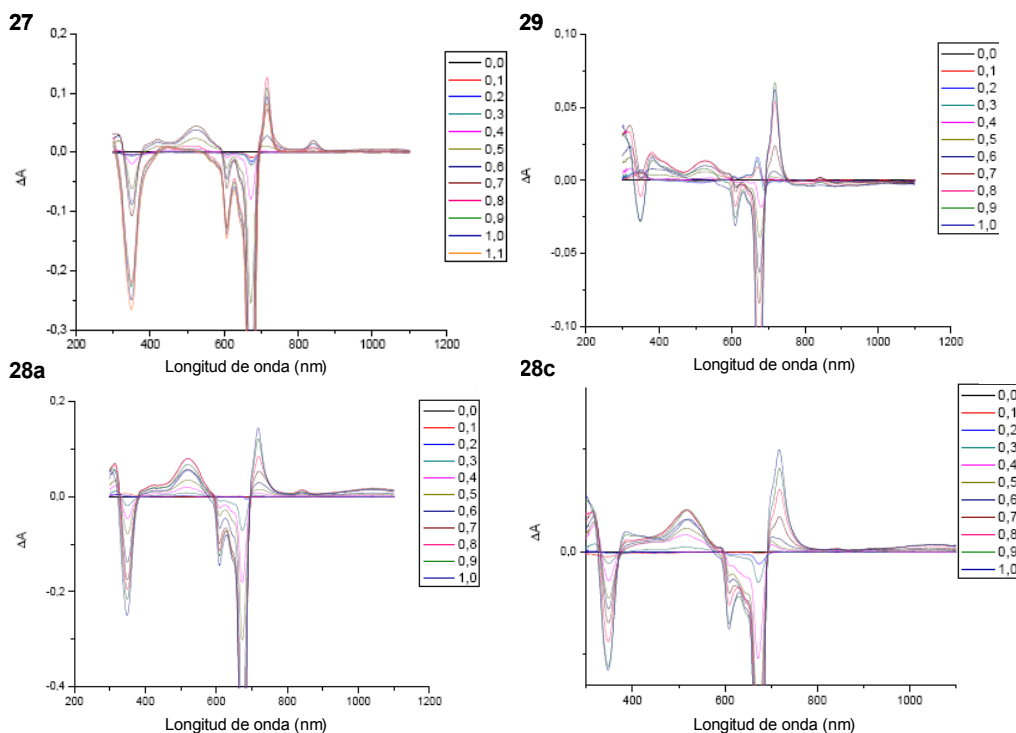


Figura 88. Espectros de absorción diferencial de las especies oxidadas electroquímicamente para los derivados 27, 29, 28a y 28c a diferentes potenciales realizados en THF, TBAPF₆ como electrolito soporte y un electrodo soporte de Ag⁰/AgCl.

Los resultados correspondientes a las *bandas de absorción diferencial* del experimento espectroelectroquímico muestran, en todos los casos, una serie de bandas de entre las que cabe destacar la banda de absorción sobre 830-844 nm debida al catión radical derivado de las unidades ftalocianina (Pc^+)¹⁰¹ para todos y cada uno de los derivados oligo- y poliméricos (*Tabla 16*).

¹⁰¹ a) T. Nyokong, Z. Gasyna, M. J. Stillman, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 548. b) M. E. El-Khouly, O. Ito, P. M. Smith, F. D'Souza, *J. Photochem. Photobiol. C: Reviews*, **2004**, 5, 79.

Compuesto	Bandas (nm)
13a	350 (b), 424, 518, 608 (b), 725, 838
27	350 (b), 607 (b), 716, 840
28a	350 (b), 520, 609 (b), 719, 842
28b	347 (b), 518, 610 (b), 719, 844
28c	349 (b), 510, 610 (b), 717, 835
29	350 (b), 380, 532, 609 (b), 718, 842

Tabla 16. Compendio de las bandas de absorción diferencial características de los compuestos oxidados **13a**, **27**, **28a**, **28b**, **28c** y **29**. Siendo b = blanqueo (bleaching).

1.6.2.4. Experimentos de absorción en los estados excitados

Finalmente, las características espectrales de absorción singlete-singlete y triplete-triplete para cada uno de los derivados se determinaron mediante experimentos de absorción transitoria. Por excitación a 660 nm, y en la escala de tiempos entre 1.5 y 3000 ps, se observó la formación instantánea del estado excitado singlete de la ftalocianina, con máximos a 485 y 805 nm y mínimos a 605 y 680 nm. Se trata de un estado singlete metaestable para cada uno de los derivados, como se puede observar en las *Figura 89*, que empieza a decaer lentamente en el rango del femtosegundo al picosegundo, dependiendo del caso. De la comparación del monómero precursor **27** con el resto de derivados oligo- y poliméricos se obtienen importantes diferencias, como la aparición de blanqueo (*bleaching*) para los compuestos de mayor tamaño (**28b** y **28c**), alrededor de los 630 nm y de un punto isosbético en torno a los 605 nm.

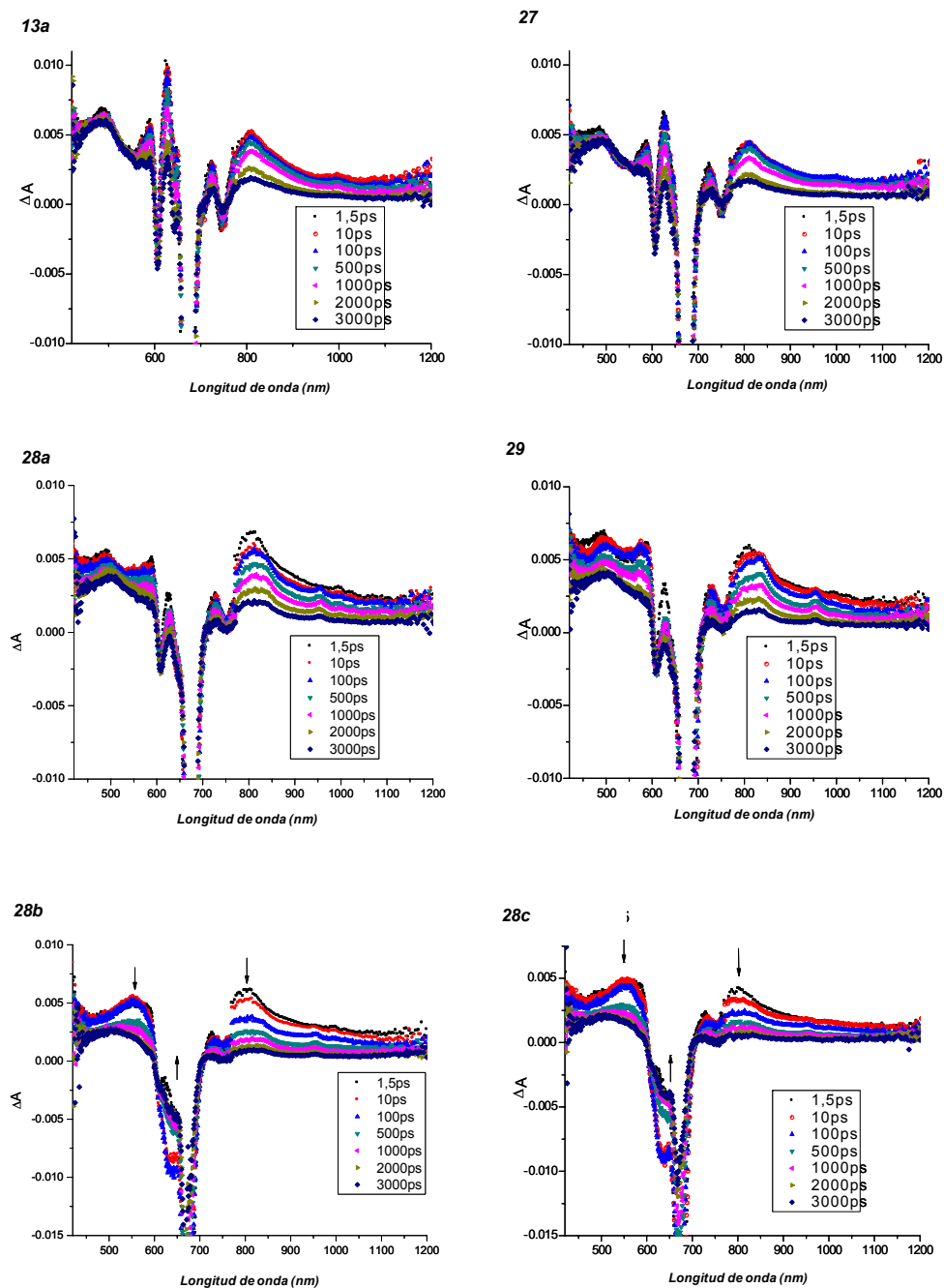


Figura 89. Representación de los espectros de absorción diferencial de los estados transitorios en el rango 1.5-3000 ps para los derivados 13a, 27, 28a, 29, 28b y 28c.

Observando los perfiles del *decaimiento de la absorbancia dependiente del tiempo* para la señal en torno a 800 nm, destaca el hecho común en todos los casos de que a tiempos por debajo de los 1.5 ns (*Figura 90*), se forma un estado excitado singlete proveniente de un estado excitado de mayor energía.

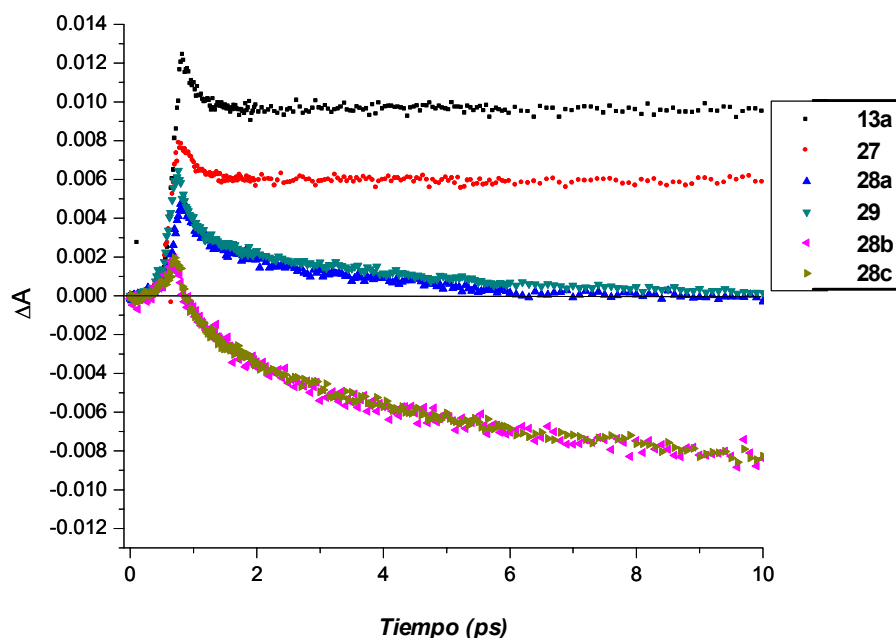


Figura 90. Perfil de decaimiento de la banda centrada a 800 nm para los derivados 13a, 27, 28a, 29, 28b, 28c en el rango de los 10 ps.

Posteriormente, se detecta tanto en el compuesto de referencia **13a** como en **27**, un proceso de *cruce entre sistemas* hacia el estado excitado triplete con una cinética monoexponencial, muy similar a la medida en los espectros de fluorescencia (≈ 4 ns). Este hecho cambia en el caso de los oligómeros y polímeros, debido a que los perfiles de absorción en el tiempo se ajustan mejor a una función biexponencial con valores de 150 ps y 4 ns (*Figura 91*).

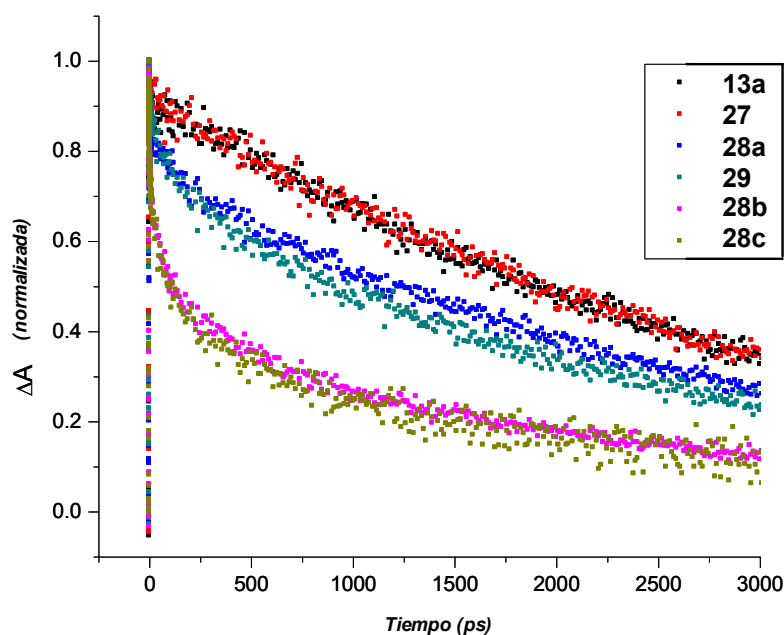


Figura 91. Perfil de decaimiento de la banda centrada a 800 nm para los derivados **13a**, **27**, **28a**, **29**, **28b**, **28c** en el rango de los 3000 ps.

En conclusión, cuando se fotoexcitan los derivados **27-29** a 350 nm (poblándose el estado singlete excitado de la ftalocianina) se observa, con el aumento del número de unidades repetitivas, un desplazamiento hacia el rojo del máximo de la banda de emisión. Además, los espectros tridimensionales de excitación/emisión muestran una fotosensibilización de la unidad ftalocianina, emitiendo cuando se excita en el rango de absorción del esqueleto conjugado de PPV, especialmente en los derivados de mayor peso molecular. Los resultados de los experimentos de absorción diferencial resueltos en el tiempo revelan la existencia de especies excitadas similares a las de los compuestos de referencia a tiempos cortos. Sin embargo, a tiempos más largos existe un proceso de decaimiento adicional en las especies oligo- y poliméricas, lo que corrobora la disminución del rendimiento cuántico de emisión fluorescente de la ftalocianina, así como también una disminución en el tiempo medio de desactivación de la fluorescencia con respecto a las referencias, más acusado cuanto mayor es el número de unidades repetitivas de PPV.

1.7. Resumen y Conclusiones

- Con el objetivo de sintetizar polímeros de tipo “doble cable” derivados de poli(*p*-fenilenvileno) sustituidos lateralmente por ftalocianinas, se han seguido dos rutas sintéticas diferentes. La primera aproximación consistió en la síntesis de metaloftalocianinas convenientemente sustituidas como precursores poliméricos necesarios, que en un segundo paso se transformarían en los polímeros directamente funcionalizados. Para la obtención de tales ftalocianinas se emplearon reacciones de condensación entre dos ftalonitrilos diferentes convenientemente funcionalizados en proporciones estadísticas. Las Ftalocianinas posteriormente se transformaron en los precursores poliméricos. Por una parte los ftalonitrilos **5**, **6**, **8** y **12** condujeron por ciclotetramerización con 4-*tert*-butilftalonitrilo y Zn(AcO)₂ a las ftalocianinas **13b**, **15**, **17** y **19**, respectivamente. Las dihidroxiftalocianinas **13b** y **19** se convirtieron en las ftalocianinas funcionalizadas por un grupo diclorometilbenceno **14** y **20**. Las hidroxiftalocianinas **15** y **17** se transformaron sin embargo, en sus derivados funcionalizados por grupos diclorometilbenceno **16** y **18**, respectivamente mediante reacciones de esterificación. Todos estos monómeros ftalocianínicos fueron ensayados en reacciones de homo y heteropolimerización (en presencia del comonómero BCDM) en diferentes condiciones de reacción dentro de la metodología de la reacción de Gilch. Desafortunadamente, en ninguno de los intentos se pudieron aislar oligómeros o polímeros derivados de PPV funcionalizados con ftalocianinas como productos mayoritarios de reacción, produciéndose reacciones secundarias de degradación o hidrólisis del precursor ftalocianínico.

A la vista de lo anterior, dentro de la misma aproximación se optó por emplear otros tipos de reacciones de polimerización como fueron las reacciones de Wadsworth-Horner-Emmons y Knoevenagel. Para ello se sintetizó la ftalocianina **27** sustituida por un grupo diformilbenceno, así como los comonómeros **23** y **26**, respectivamente. Ambas reacciones resultaron ser adecuadas para la obtención de los copolímeros de bajo peso molecular (oligómeros), **28a** y **29**, constituidos por 5 y 6 unidades repetitivas, respectivamente (por GPC, en base a su M_w). La reacción de Wadsworth-Horner-Emmons, demostró ser una reacción sensible a la temperatura y al tiempo, de modo que cuando se intensificaron ambos parámetros, se obtuvieron los copolímeros mayor peso molecular **28b** y **28c** formados por 18 y 21 unidades repetitivas (GPC, en base a su M_w),

respectivamente. Tanto en el caso de los oligómeros como en el de los polímeros, por cada dos unidades de fenilenvinileno, existe una unidad ftalocianínica.

Por otra parte, se empleó otra de las rutas habituales de síntesis de derivados de PPV funcionalizados de forma lateral, consistente en la síntesis de derivados de PPV sustituidos por una cadena lateral convenientemente funcionalizada a la que anclar mediante algún tipo de reacción en una etapa posterior, la unidad requerida. Con esta aproximación, y partiendo del copolímero de PPV **30** - constituido por aproximadamente un 42% de unidades funcionalizadas lateralmente por un grupo ácido carboxílico (determinado por ^1H -RMN)- se llevó a cabo una reacción de esterificación con la hidroxiftalocianina **17**. De este modo, se obtuvo el polímero de alto peso molecular **31** (318 unidades repetitivas), funcionalizado en un 9% aproximadamente, con unidades ftalocianínicas (determinado por espectroscopía de UV-Vis.). Experimentos como la GPC con detector de UV-Vis o la ^1H -RMN demostraron el anclaje covalente al esqueleto conjugado de PPV.

- Con el fin de estudiar las posibles aplicaciones de estos derivados dentro del campo de las células fotovoltaicas, se procedió al estudio electroquímico y fotofísico de los diferentes derivados.

El estudio por voltametría cíclica (CV) de los derivados oligoméricos **28a** y **29** demostró un desplazamiento de los potenciales redox de la unidad de ftalocianina debido a la presencia del fragmento conjugado de PPV, lo que pone de manifiesto la existencia de fuertes interacciones entre ambas unidades en el estado fundamental.

Del estudio fotofísico de los precursores (**13a** y **27**) y de los derivados oligo (**28a**, **29**) y poliméricos (**28b** y **28c**) se pudo establecer una intensa interacción entre las ftalocianinas y el esqueleto conjugado de PPV en el estado excitado. A medida que aumentaba el número de unidades poliméricas desde **13a** a **28c** se producía un desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción Q de la ftalocianina, así como un aumento de la intensidad en la banda de absorción $\pi-\pi^*$ del fragmento de PPV. Los experimentos de fluorescencia seguían la misma tendencia a excepción de la oligómeros **28a** y **29**. Cuando los derivados se irradiaron con luz láser y se poblaba el estado singlete de la ftalocianina ocurría una disminución del rendimiento cuántico de la emisión fluorescente con respecto a los derivados **13a** y **27** lo que advertía de la existencia de al menos, una vía secundaria de desactivación paralela a la fluorescencia. Este hecho se confirmó por ajuste de la curva de decaimiento fluorescente con una función biexponencial, especialmente en los derivados de mayor peso molecular (**28b** y **28c**) frente al

ajuste monoexponencial del precursor **27**. En los experimentos de excitación/emisión tridimensionales además se observó una transferencia de energía desde el fragmento de PPV hacia la unidad de ftalocianina, de forma aún más intensa en los derivados de mayor peso molecular (**28b** y **28c**). Esta transferencia de energía ocurría incluso en el derivado sustituido por grupos nitrilo (**29**), y en todos los casos conducía a la desactivación de la ftalocianina al estado fundamental desde el estado excitado triplete.

En ninguno de los casos se detectó en los espectros de absorción de estados transitorios la formación de iones radicales de la ftalocianinas o del PPV, que se generarían tras la posible transferencia electrónica de una unidad a la otra.

De las conclusiones obtenidas -fundamentalmente del estudio fotofísico- surge la posibilidad de emplear ftalocianinas aceptoras dentro del mismo tipo de sistemas oligo o poliméricos. De este modo, y de forma probable sucederían fenómenos de transferencia de carga desde la unidad oligo o polimérica a la ftalocianina, convirtiéndolos en candidatos prometedores en la síntesis de células orgánicas poliméricas de tipo “doble cable”.

Capítulo 1.

Parte Experimental

1.8. Parte Experimental

La preparación y caracterización de los compuestos expuestos a continuación se han organizado en el orden en que aparecen en el texto.

El seguimiento de las reacciones se realizó por cromatografía en capa fina empleando cromatofolios de gel de sílice Merck RP-18 F₂₅₄ con un espesor de capa de 0.2 mm. La purificación y separación de los productos sintetizados se llevó a cabo por cromatografía en columna *flash*, empleando como fase estacionaria gel de sílice de tipo 60, con un tamaño de partícula de 0.040-0.063 mm, también de Merck. La cromatografía por Exclusión de Tamaños (SEC) se efectuó empleando Bio-Beads S-X1 (200-400 mesh) como fase estacionaria y THF recién destilado como fase móvil.

Los reactivos empleados en toda esta memoria se adquirieron comercialmente (Aldrich, Chemical Co., Acros, Fluka Chemie o Strem) y se utilizaron sin ninguna purificación adicional. Los disolventes utilizados (SDS) se emplearon en calidad “grado de síntesis” para las reacciones químicas, en “grado HPLC” para la purificación por cromatografía en columna y en “grado anhidro” para reacciones en ausencia de agua. En este último caso, los disolventes se secaron adicionalmente por destilación con Na/benzofenona (en el caso de THF y dioxano) o sobre tamiz molecular (3Å ó 4Å) previamente activado en estufa y microondas (para Tolueno, CH₂Cl₂ y DMF).

Los puntos de fusión (p. f.) se midieron en un aparato Gallenkamp en capilares abiertos.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H, ¹³C y ³¹P se registraron en aparatos BRUKER AC-200, BRUKER AC-300 y BRUKER AC-500 en el Departamento de Química Orgánica o en el Servicio Interdepartamental de Investigación, (SidI) de la UAM, dependiendo de su complejidad. Los disolventes deuterados se indican entre paréntesis en cada caso y los desplazamientos químicos en partes por millón (ppm, δ) referidos a la señal residual del disolvente. Se emplean las abreviaturas Pc y Ar en lugar de anillo ftalocianiano y anillo aromático, respectivamente.

Los espectros de UV-Vis. se registraron en todos los casos en disolución con un espectrofotómetro Hewlett-Packard 8453 en el Dpto. de Química Orgánica, (UAM). Los disolventes usados (comúnmente CHCl₃ o THF) poseían calidad “grado espectroscópico” (Fluka Chemie). El valor del logaritmo del coeficiente de extinción molar (ε) se encuentra indicado entre paréntesis (ε expresado en L/mol·cm).

Los espectros de infrarrojo (IR) se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker Vector 22, empleando muestras sólidas (pastillas de KBr) o en forma de películas finas (film), en el Departamento de Química Orgánica, (UAM).

La espectrometría de masas (EM) se efectuó por Impacto Electrónico (EI) en el caso de moléculas sencillas usando un espectrómetro VG AutoSpec. En el caso de ftalocianinas o sistemas más complejos se empleó la técnica MALDI-TOF con un espectrómetro Bruker REFLEX III (láser a 337 nm) y ditranol (1,8,9-antracenotriol) como matriz, ambos efectuados en el Sidl de la Universidad Autónoma de Madrid. Los datos de masa se expresan en unidades m/z .

Los análisis elementales se obtuvieron con un analizador Perkin Elmer 2400 CHN en el Sidl, (UAM). Los resultados se expresan en tanto por ciento.

Los estudios electroquímicos de los compuestos **28a** y **29** y los estudios fotofísicos de los derivados **28a**, **28b**, **28c** y **29** se llevaron a cabo en el laboratorio del Prof. Dirk M. Guldi (Universidad de Erlangen) en colaboración con los Drs. Christian Ehli y M^a Carmen Atienza-Castellanos. En todos los experimentos se utilizaron concentraciones idénticas (mg/mL), THF anhidro y desgasificado sin ningún de aditivo inhibidor y en atmósfera de argón.

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron en un aparato Epsilon Electrochemical (Bioanalytical Systems), empleando un electrodo de trabajo de Pt, un electrodo de y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. El electrolito soporte fue en todos los casos TBAPF₆ a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Las medidas de absorción UV-Vis-NIR se efectuaron en un espectrómetro de doble haz Cary5000 (Varian Company).

Los espectros de emisión se realizaron usando un fluorímetro FluoroMax-3 (Horiba Company).

Los tiempos de vida de la fluorescencia se midieron con un espectrofotómetro Laser Strobe (Photon Technology International) irradiando con pulsos de luz láser (láser de fibra) a 337 nm. La muestra se dispuso en un compartimiento en forma de T acoplado al láser y un detector estroboscópico.

Los espectros de “conteo de fotones individuales correlacionados en el tiempo” (TCSPC) se obtuvieron en un sistema Fluorolog (Horiba Company) excitando con un diodo láser a 611 nm y representando los perfiles de tiempo de la señal a 680 nm.

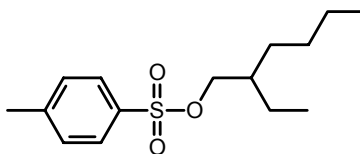
Los estudios de “absorción de especies transitorias” se registraron empleando pulsos láser a 660 nm (anchura de pulso: 1kHz y 150 fs) utilizando un sistema láser de zafiro/Ti (Clark-MXR, Inc.).

Los experimentos espectroelectroquímicos se realizaron en una célula electroquímica con un potencióstato SpeKEC HEKA, acoplada a un espectrómetro Perkin Elmer.

1.8.1. Síntesis de Diclorometilfenilftalocianinas Precursoras

1.8.1.1. Síntesis del ftalonitrilo 5

4-Metilbencenosulfonato de 2-etilhexilo (1).⁶⁸



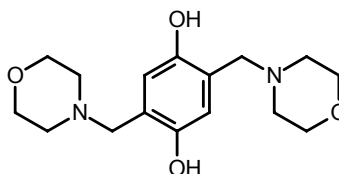
Se disuelve 2-etil-1-hexanol (5.00 g, 34.7 mmol) en 37 mL de CHCl_3 seco y se disminuye la temperatura de la disolución por debajo de 5°C . Bajo atmósfera de argón se añade piridina seca (5.7 mL, 69.4 mmol) y en pequeñas porciones (durante alrededor de 1 hora), cloruro de *p*-toluensulfonilo (9.9 g, 52.0 mmol). La reacción se deja proceder durante 3 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10°C . Finalizada la reacción, se añaden 125 mL de una disolución saturada de NaCl y 125 mL de CHCl_3 . La fase orgánica se separa, se lava con una disolución de HCl 0.1 M (4x50 mL) y otra de NaHCO_3 (2x60 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x60 mL). El extracto orgánico se seca con MgSO_4 , se filtra el agente desecante y el disolvente se elimina, obteniéndose 10.24 g (34.35 mol) (99%), de **1** como un aceite incoloro.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.78 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H; H-2, H-6), 7.33 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H, H-3, H-5), 3.91 (s, $J = 5.3$ Hz, 2H; ArOCH_2), 2.43 (s, 3H; ArCH_3), 1.52 (st, $J = 6.1$ Hz, 1H; ArOCH_2CH), 1.40-1.0 (m, 8H; $(\text{CH}_2)_4$) 0.82 (t, $J = 6.9$, 3H; CH_3), 0.78 (t, $J = 7.6$, 3H; CH_3).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 144.6 (C-4), 133.1 (C-1), 129.7 (C-5, C-3), 127.8 (C-2, C-6), 72.5 (ArOCH_2), 39.0 (ArOCH_2CH), 29.8 (CH_2), 28.6 (CH_2), 23.2 (CH_2), 22.8 (ArCH_3), 21.5 (CH_2), 13.9 (CH_3), 10.7 (CH_3).

EM (EI), m/z : 284 $[\text{M}]^+$ (1%), 173 M_1 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (39%), 155 M_2 $[\text{M}-\text{OC}_8\text{H}_{17}]^+$ (64%), 112 M_3 $[\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (93%), 91 M_4 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (100%).

2,5-Bis(morfolinometil)-1,4-dihidroquinona (2)



Una suspensión formada por 1,4-dihidroquinona (15.00 g, 0.136 mol), *para*formaldehído (12.26 g, 0.409 mol) y morfolina (35.60 g, 0.409 mol) en 375 mL de benceno se calienta a reflujo durante 18 h. destilando el agua en un Dean-Stark. Una vez terminada, se deja enfriar la

disolución precipitando un sólido blanco que se filtra, se lava con 50 ml de benceno frío y se deja secar. El sólido se recrystaliza en acetona resultando 39.84 g (0.129 mol) (95%), de **2** como un sólido cristalino incoloro.

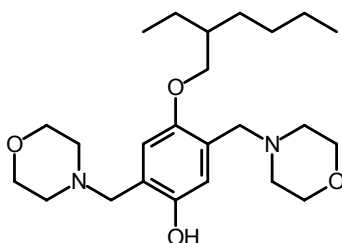
Pf: 193 °C.

¹H-RMN (300 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 9.37 (s a, 2H; ArOH), 6.53 (s, 2H, H-3, H-6), 3.57 (t a, *J* = 4.5 Hz, 8H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 3.47 (s, 4H; ArCH₂N), 2.39 (t a, *J* = 4.1 Hz, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O).

¹³C-RMN (75 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 149.2 (C-1, C-4), 122.0 (C-2, C-5), 116.5 (C-3, C-6), 66.7 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 59.0 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 53.3 (ArCH₂N).

EM (EI), *m/z*: 308 [M]⁺ (18%), 221 M₁ [M-C₄H₈NO]⁺ (100%), 136 M₂ [M₁-C₄H₈NO]⁺ (12%), 100 M₃ [C₅H₁₀NO]⁺ (11%), 86 M₄ [C₄H₈NO]⁺ (38%).

2,5-Bis(morfolinometil)-4-(2-etil)hexiloxifenol (**3**)



Una suspensión formada por **2** (3.37 g, 10.93 mmol) y Cs₂CO₃ (1.80 g, 5.48 mmol) en 50 ml de DMF seca se calienta a 80 °C en atmósfera de argón durante 2 horas. Posteriormente, se adiciona **1** (1.56 g, 5.48 mmol) disuelto en 50 ml de DMF seca y se disminuye la temperatura de la reacción a 55 °C dejando que la reacción evolucione a esta temperatura durante 48 horas. Se adiciona más Cs₂CO₃ (1.80 g, 5.48 mmol) y la mezcla se calienta 4 h. más, tras lo cual se deja enfriar a temperatura ambiente y se vierte sobre 400 ml de una disolución saturada de NaCl. La mezcla se extrae con abundante Et₂O (8x50 ml), se lava el extracto orgánico con agua y se seca con Na₂SO₄. Después de retirar el agente desecante por filtración, se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose un aceite amarillento que solidifica con el tiempo a un sólido cristalino. El producto se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando AcOEt/tolueno (3:1) como eluyente, obteniéndose 1.26 g (3.00 mmol) (55%) de **3** como un aceite amarillo que solidifica en reposo.

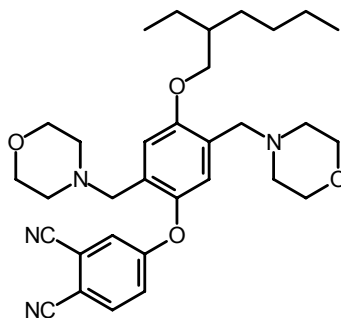
Pf: 60-62 °C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.95 (bs, 1H; ArOH), 6.84 (s, 1H; H-3), 6.49 (s, 1H; H-6), 3.73 (m, 8H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 3.69 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H; ArOCH₂), 3.65 (s, 2H; ArCH₂N), 3.48 (s, 2H; ArCH₂N), 2.50 (m, 8H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 1.68 (st, *J* = 8.9 Hz, 1H; ArOCH₂CH₂), 1.55-1.20 (m, 8H; (CH₂)₄), 0.92 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H; CH₃), 0.88 (t, *J* = 4.5 Hz, 3H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 150.7 (C-1, C-4), 126.9 (C-2), 119.3 (C-5), 118.1 (C-6), 112.5 (C-3), 71.2 (ArOCH₂), 67.1 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 66.8 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 61.9 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 61.6 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 53.6 (ArCH₂N), 53.0 (ArCH₂N), 39.7 (ArOCH₂CH), 30.7 (CH₂), 29.1 (CH₂), 24.1 (CH₂), 23.1 (CH₂), 14.1 (CH₃), 11.2 (CH₃).

EM (EI), *m/z*: 420 [M]⁺ (62%), 335 M₁ [M-C₄H₈NO]⁺ (26%), 248 M₂ [M₁-C₄H₈NO]⁺ (45%), 221 M₃ [M₁-(C₈H₁₇)]⁺ (95%), 136 M₄ [(M₂-C₈H₁₇)⁺] (97%), 100 M₆ [(C₅H₁₀NO)⁺] (29%), 86 M₇ [(C₄H₈NO)⁺] (88%).

4[4-(2-Etil)hexiloxi-2,5-bis(morfolinometil)]fenoxiftalonitrilo (4)



Una suspensión formada por **3** (3.10 g, 7.37 mmol), 4-nitroftalonitrilo (1.29 g, 7.45 mmol) y K₂CO₃ (3.60 g, 25.85 mmol) en 125 ml de DMF seca, se calienta a 50 °C durante 36 h. en atmósfera de argón. La disolución se enfría, se vierte sobre 500 ml de disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (6x70 ml). El conjunto de extractos orgánicos se lava con una disolución de NaOH 0.1 M (3x50 mL), después con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). La fase orgánica se separa y se seca con MgSO₄. El agente desecante se elimina por filtración y el disolvente se evapora a presión reducida, resultando un aceite amarillo que solidifica en reposo a un sólido amarillo. El producto puro se aísla por cromatografía en columna (SiO₂) utilizando como eluyente AcOEt. Se obtienen 3.30 g (6.04 mmol) (82 %) de **4** como un sólido amarillo pálido.

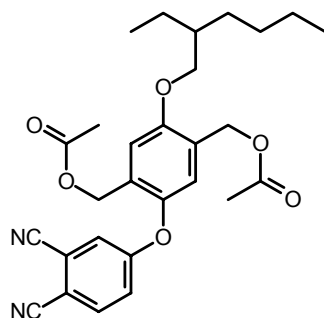
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.69 (d, *J*_{o,5-6} = 8.6 Hz, 1H; H-6), 7.16 (dd, *J*_{o,5-6} = 8.6 Hz, *J*_{m,3-5} = 2.5 Hz, 1H; H-5), 7.12 (d, *J*_{m,3-5} = 2.5 Hz, 1H; H-3), 7.05 (s, 1H; H-6'), 6.95 (s, 1H; H-3'), 3.89 (d, *J* = 5.3 Hz, 2H; ArOCH₂), 3.68 (t a, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 3.52 (s, 2H; ArCH₂N), 3.51 (t a, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 3.32 (s, 2H; ArCH₂N), 2.47 (t a, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 2.36 (t a, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 1.76 (sp, *J* = 5.9 Hz, 1H; ArOCH₂CH), 1.67-1.23 (m, 8H, (CH₂)₄), 0.97 (t, *J* = 6.4 Hz, 3H; CH₃), 0.93 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 161.9 (C-4), 154.5 (C-4'), 143.6 (C-1'), 134.1 (C-6), 128.7 (C-2'), 127.0 (C-5), 121.9 (C-3), 119.5 (C-5'), 119.4 (C-6'), 116.4 (C-2), 114.5 (CN), 114.1 (CN), 112.8 (C-3'), 107.0 (C-1), 69.8 (ArOCH₂), 66.0 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 65.8 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 56.3 (ArCH₂N), 55.0 (ArCH₂N), 52.7 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 52.4 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 38.6 (ArOCH₂CH), 29.7 (CH₂), 28.2 (CH₂), 23.1 (CH₂), 22.0 (CH₂), 13.2 (CH₃), 10.3 (CH₃).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2930, 2862, 2808, 2235 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1497, 1456, 1416, 1389, 1362, 1321, 1254, 1200, 1119, 1038 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1011, 866 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$.

EM (EI), m/z : 546 $[\text{M}]^+$ (27%), 460 M_2 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (21%), 447 M_3 $[\text{M}_2-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ (85%), 349 M_4 $[\text{M}_2\text{H}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (45%), 262 M_5 $[\text{M}_4\text{H}-\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (26%), 86 M_6 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (100%).

4[4-(2-Etil)hexiloxi-2,5-bis(acetoximetil)]fenoxiftalonitrilo (5)



Una disolución de **4** (3.40 g, 6.20 mmol) disuelto en una mezcla formada por 70 ml de anhídrido acético y 15 ml de ác. acético glacial se calienta a reflujo durante 4 días en atmósfera de argón. Consumido el producto de partida, se evaporan los disolventes a presión reducida obteniéndose un residuo aceitoso marrón. El residuo se disuelve en CHCl_3 y se lava con una disolución 0.1 M de HCl (3x60 mL), se neutraliza con una disolución saturada de NaHCO_3 y finalmente con una disolución saturada de NaCl (3x50 mL). La fase orgánica se separa y se seca con MgSO_4 . El desecante se filtra y el disolvente se elimina a vacío obteniéndose un aceite marrón que se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) y hexano/AcOEt (2:1) como eluyente. De este modo resultan 2.04 g (4.14 mmol) (67%) de **5** como un sólido amarillento.

Pf: 71-73 °C.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.72 (d, $J_{o,5-6} = 8.6$ Hz, 1H; H-6), 7.23 (d, $J_{m,3-5} = 8.6$ Hz, 1H, H-3), 7.20 (dd, $J_{o,5-6} = 8.6$ Hz, $J_{m,3-5} = 2.5$ Hz, 1H; H-5), 7.00 (s, 1H; H-6'), 6.99 (s, 1H; H-3'), 5.13 (s, 2H; $\text{ArCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 5.00 (s, 2H; $\text{ArCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.93 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H; ArOCH_2), 1.76 (st, $J = 5.9$ Hz, 1H; ArOCH_2CH), 1.65-1.23 (m, 8H; $(\text{CH}_2)_5$), 0.99-0.88 (m, 6H; CH_3).

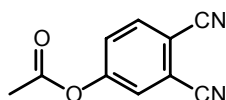
^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 170.5 ($\text{ArC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 170.2 ($\text{ArC}(\text{O})\text{OCH}_3$), 162.2 (C-4), 155.0 (C-4'), 144.1 (C-1'), 135.3 (C-6), 129.0 (C-2'), 127.2 (C-5'), 121.9 (C-5), 120.8 (C-3), 120.7 (C-2), 117.5 (C-6'), 115.3 (CN), 114.9 (CN), 113.2 (C-3'), 108.7 (C-1), 70.9 (ArOCH_2), 60.9 ($\text{ArCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 39.4 (ArOCH_2CH), 30.5 (CH_2), 29.0 (CH_2), 23.9 (CH_2), 22.9 (CH_2), 20.6 ($\text{ArCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 14.0 (CH_3), 11.1 (CH_3).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2962, 2934, 2864, 2235 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1742 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1605, 1497, 1456, 1416, 1389, 1319, 1229 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$, 1196, 1059 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O})$, 881, 854, 773, 733, 613, 525, 457.

EM (EI), m/z : 492 $[\text{M}]^+$ (25%), 380 M_1 $[\text{MH}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (6%), 320 M_2 $[(\text{M}_1-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)]^+$ (100%), 260 M_3 $[\text{M}_2-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$ (13%).

1.8.1.1.2. Síntesis del ftalonitrilo 6

4-Acetoxiftalonitrilo (6)



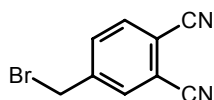
Sobre una disolución de 4-hidroxiftalonitrilo (1.0 g, 6.95 mol) en 10 mL de piridina seca se añade gota a gota a 0 °C y en atmósfera de argón cloruro de acetilo (0.6 mL). Finalizada la adición, se deja proseguir la reacción a temperatura ambiente durante 5 minutos, formándose un precipitado beige. La suspensión se vierte sobre 100 mL de hielo y el precipitado resultante se filtra y lava con agua y MeOH caliente (50 mL de cada). El sólido se deja secar, obteniéndose 520 mg (2.79 mmol) (40%) de **6** como un sólido beige.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.84 (d, *J*_o = 8.6 Hz, 1H, H-6), 7.62 (d, *J*_m = 2.2 Hz, 1H, H-3), 7.53 (dd, *J*_o = 8.6 Hz, *J*_m = 2.2 Hz, 1H, H-5), 2.36 (s, 3H, CH₃).

EM (EI), *m/z*: 186 [M]⁺ (85%), 143 M₁ [MH-C₂H₃O]⁺ (100%).

1.8.1.1.3. Síntesis del Ftalonitrilo 8

4-(Bromometil)ftalonitrilo (7)



Una mezcla formada por 4-metilftalonitrilo (6.20 g, 43.6 mmol), *N*-bromosuccinimida (23.30 g, 0.13 mol) y AIBN (300 mg, 1.84 mmol) en 350 mL de CCl₄ seco y desgasificado se calienta a reflujo durante 24 h en atmósfera de argón durante lo cual precipita succinimida. La suspensión se enfría, se filtra y se elimina el disolvente a presión reducida. El aceite marrón-rojizo se redissuelve en 250 mL más de CCl₄ desgasificado añadiéndose nuevamente de NBS (23.30 g) y de AIBN (300 mg) calentándose a reflujo durante 24 h. más. Se produce más succinimida que se filtra y el disolvente se evapora a presión reducida, obteniendo 11.65 g de una mezcla aceitosa de productos de mono-, di- y tribromación en proporciones 1:2:1 (por ¹HMRN) de color amarillo anaranjado. La mezcla se disuelve en 100 mL de THF seco y se lleva a 0 °C en un baño de hielo/agua. Se adicionan lentamente dietilfosfito (3.01 g, 21.8 mmol) y posteriormente DiPEA (2.82 g, 21.8 mmol) bajo atmósfera de argón. Se deja progresar la reacción durante 30 minutos a esa misma temperatura y posteriormente a t.a. durante 22 h. más. Transcurrido este tiempo, se adicionan de nuevo dietilfosfito (1.72 g, 12.5 mmol) y DiPEA (1.61 g, 12.5 mmol) a t.a. y se deja reaccionar durante 2 h. más. Completada la reducción al producto monobromado, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se disuelve en CH₃Cl, se lava con una disolución 0.1 M de HCl (3x50 mL), se neutraliza con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente se lava con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). La fase

orgánica se separa y se seca con Na_2SO_4 , el agente desecante se filtra y el disolvente se evapora a presión reducida. Se obtiene un aceite negro-rojizo que solidifica con el tiempo a un sólido marrón. El compuesto se aísla por cromatografía en columna (SiO_2) con CH_2Cl_2 como eluyente, obteniéndose 6.19 g (28.3 mmol) (65%) de 4-bromometilftalonitrilo (**7**) como un sólido blanco-ocre.

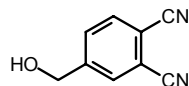
Pf: 65-67 °C.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.84 (d, $J_m = 1.7$ Hz, 1H; H-3), 7.80 (d, $J_o = 8.1$, 1H; H-6), 7.75 (dd, $J_o = 8.1$ Hz, $J_m = 1.7$, 1H; H-5), 4.48 (s, 2H; ArCH_2Br).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 144.0 (C-5), 134.0 (C-4), 133.9 (C-6), 133.7 (C-3), 116.4 (C-1), 115.4 (C-2), 115.1 (CN), 115.0 (CN), 29.8 (ArCH_2Br).

EM (EI), m/z : 221 $[\text{M}+2]^+$ (4%), 219 $[\text{M}]^+$ (4%), 141 M_2 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ (100%), 114 M_3 $[\text{M}_2-\text{HCN}]^+$ (20%).

4-(Hidroximetil)ftalonitrilo (**8**)



Se disuelven 6.15 g (28.1 mmol) de 4-bromometilftalonitrilo (**7**) en una mezcla formada por 185 ml de agua desionizada y 30 ml de EtOH. Sobre esta disolución, se adiciona AgNO_3 (27.4 g, 0.16 mol) y la suspensión se calienta a reflujo durante 4 días bajo atmósfera de argón en oscuridad absoluta. Completada la reacción, la disolución se enfría y los disolventes se evaporan a presión reducida obteniéndose un abundante sólido plateado. El material orgánico se extrae del conjunto de sales en un soxhlet con CHCl_3 durante 24 h. Se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido amarillo obtenido se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) usando un gradiente de polaridad, de CH_2Cl_2 a $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{AcOEt}$ (1:1), resultando 2.67 g (16.9 mmol) (60%) de 4-hidroximetilftalonitrilo (**8**).

Pf: 49-51 °C.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.85 (s a, 1H, 6-H), 7.80-7.70 (m, 2H, H-3, H-5), 4.84 (s, 2H; ArCH_2OH), 2.53 (s a, 1H; ArCH_2OH).

^{13}C -RMN (75 MHz), δ (ppm): 147.4 (C-4), 133.6 (C-5), 131.1 (C-3), 130.7 (C-6), 116.1 (CN), 115.4 (CN), 114.4 (C-1), 114.3 (C-2), 63.1 (ArCH_2OH).

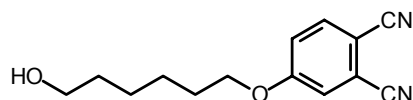
IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 3356 $\nu_{\text{st}}(\text{O}-\text{H})$, 3106, 3071, 3047, 2230 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1567, 1381, 1163, 1097, 852, 749.

EM (EI), m/z : 158 $[\text{M}]^+$ (16%), 142 M_2 $[\text{M}-\text{OH}]^+$ (37%), 129 M_3 $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ (100%), 115 M_4 $[\text{M}_2-\text{HCN}]^+$ (19%), 103 M_5 $[\text{M}_3-\text{HCN}]^+$ (26%).

Análisis elemental: $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$ (158.16).

Calculado: C 68.35, H 3.82, N 17.71%.

Obtenido: C 68.08, H 3.86, N 17.57%.

1.8.1.1.4. Síntesis del ftalonitrilo 12**4-(6-Hidroxi)hexanoxiftalonitrilo (9)**

Sobre una suspensión formada por 4-nitroftalonitrilo (2.00 g, 11.5 mmol) y K_2CO_3 (3.20 g, 23.0 mmol) en 25 mL de DMAC seca, se añade 1,6-hexanodiol (5.47 g, 46.2 mmol) en pequeñas porciones. Se calienta la mezcla a 40 °C en atmósfera de argón durante 72 h. Una vez consumido todo el ftalonitrilo de partida, la suspensión se enfría, se vierte sobre 300 mL de disolución saturada de NaCl y se extrae con Et_2O (5x50 mL). Los extractos orgánicos se juntan y se lavan con una disolución saturada de NaCl (50 mL). Tras secado con Na_2SO_4 , y filtración se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un aceite amarillo verdoso. El producto se aísla del crudo por cromatografía en columna (SiO_2) empleando como eluyente hexano/ $AcOEt$ (1:1). Se obtienen 2.03 g (8.3 mmol) (72%) de **9** como un aceite amarillo que solidifica espontáneamente a un sólido amarillo pálido.

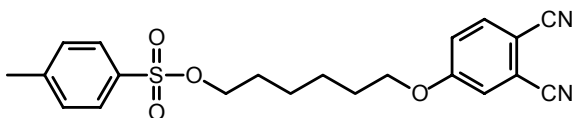
Pf: 60-61 °C.

1H -RMN (200 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 7.70 (d, $J_o = 8.4$ Hz, 1H; H-6), 7.24 (d, $J_m = 2.7$ Hz, 1H; H-3), 7.17 (dd, $J_o = 8.4$ Hz, $J_m = 2.7$ Hz, 1H; H-5), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H; $ArOCH_2$), 3.66 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H; CH_2OH), 1.85 (q, 4H; $ArOCH_2CH_2(CH_2)_2CH_2CH_2OH$), 1.75-1.20 (m, 5H; $ArO(CH_2)_2(CH_2)_2(CH_2)_2OH$).

^{13}C -RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm): 162.3 (C-4), 135.3 (C-6), 119.7 (C-5), 119.4 (C-3), 117.4 (C-2), 115.8 (CN), 115.4 (CN), 106.9 (C-1), 69.2 ($ArOCH_2$), 62.7 (CH_2OH), 32.5 (CH_2), 28.7 (CH_2), 25.5 (CH_2).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 3531 $\nu_{st}(O-H)$ asociado, 3119, 3078, 2941, 2899, 2237 $\nu_{st}(C\equiv N)$, 1595, 1499, 1472.

EM (EI), m/z : 245 $[M+H]^+$ (1%), 244 $[M]^+$ (8%), 226 M_1 $[M-H_2O]^+$ (8%), 198 M_2 $[M_1-C_2H_4]^+$ (1%), 170 M_3 $[M_2-C_2H_4]^+$ (11%), 142 M_4 $[M_3-C_2H_4]^+$ (2%), 127 M_5 $[M_4-HCN]^+$ (45%) .

4-(6-Tosil)hexiloxiftalonitrilo (10)

Sobre una disolución de **9** (450 mg, 1.84 mmol) en 2 mL de $CHCl_3$ seco enfriada por debajo de 5 °C, se añaden 0.3 mL de piridina seca y posteriormente cloruro de *p*-toluensulfonilo (525 mg, 2.76 mmol) en pequeñas porciones. La reacción se deja proceder durante 3 horas manteniendo la temperatura por debajo de 10 °C. Finalizada la reacción (3 h.), se añaden 125 mL

de una disolución saturada de NaCl y 125 mL de CHCl_3 . La fase orgánica se separa y se lava con una disolución de HCl 0.1 M (4x50 mL), otra de NaHCO_3 (2x60 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x60 mL). La fase orgánica se separa, se seca con MgSO_4 , se filtra el agente desecante y el disolvente se elimina a presión reducida, obteniéndose 730 mg (1.83 mmol) (99%) de **10** como un aceite turbio que solidifica a un sólido gris.

Pf: 42-44 °C.

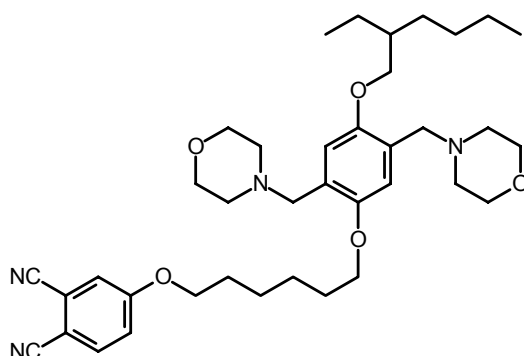
^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.78 (d, $J_{o,2'-3'} = 8.4$ Hz, 2H; H-2', H-6'), 7.70 (d, $J_{o,5-6} = 8.6$ Hz, 1H; H-6), 7.35 (d, $J_{o,2'-3'} = 8.1$ Hz, 2H; H-3', H-5'), 7.23 (d, $J_{m,3-5} = 2.5$ Hz, 1H; H-3) 7.16 (dd, $J_{o,5-6} = 8.6$ Hz, $J_{m,3-5} = 2.5$ Hz, 2H; H-5), 4.05 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H; ArOCH_2), 4.01 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H; $\text{Ar}'\text{OCH}_2$), 2.44 (s, 3H, ArCH_3) 1.80 (qt, $J = 5.6$ Hz, 2H; CH_2), 1.69 (qt, $J = 6.5$ Hz, 2H; CH_2), 1.50-1.35 (m, 4H; $(\text{CH}_2)_2$).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 162.1 (C-4), 144.8 (C-4'), 135.2 (C-6), 133.0 (C-1'), 129.8 (C-3', C-5'), 127.8 (C-2', C-6'), 119.6 (C-5), 119.3 (C-3), 117.2 (C-2), 115.7 (CN), 115.3 (CN), 106.9 (C-1), 70.4 ($\text{Ar}'\text{OCH}_2$), 69.0 (ArOCH_2), 28.7 (CH_2), 28.4 (CH_2), 25.2 (CH_2), 25.0 (CH_3), 21.5 (CH_2).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 3113, 3086, 3059, 2951, 2937, 2870, 2228 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1609, 1566, 1499, 1472, 1431, 1404, 1350 $\nu_{\text{as}}(\text{SO}_2)$, 1308, 1265, 1182 $\nu_{\text{s}}(\text{SO}_2)$, 1099, 1045, 1005, 949, 893, 852, 824, 768, 741, 714, 673, 579, 565, 525, 498, 430.

EM (EI), m/z : 284 $[\text{M}]^+$ (1%), 187 M_1 $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{15}]^+$ (4%) 173 M_2 $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (39%), 155 M_3 $[\text{M}-\text{OC}_8\text{H}_{17}]^+$ (64%), 112 M_4 $[\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (93%), 91 M_5 $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$ (100%).

4-(6-(4-(2-Etil)hexiloxi-2,5-bis(morfolinometil))fenoxi)hexiloxiftalonitrilo (**11**)



Una suspensión formada por **3** (355 mg, 0.85 mmol) y K_2CO_3 (730 mg, 2.24 mmol) en 6 ml de DMF seca, se calienta a 65 °C durante 15 min. Posteriormente, se añade una disolución de **10** (370 mg, 0.93 mmol) en 0.5 mL de DMF seca gota a gota, y se mantiene la reacción a esta temperatura durante 36 h. La suspensión se enfría, se vierte sobre 300 ml de disolución saturada de NaCl y se extrae con Et_2O (5x50 mL). Los extractos orgánicos se juntan, y se secan con MgSO_4 . El agente desecante se elimina por filtración y el disolvente se evapora, obteniéndose un aceite amarillo. El producto puro se aísla por cromatografía en columna (SiO_2) usando

hexano/THF (1:1) como eluyente. Se aíslan 430 mg (0.66 mmol) (79%) de **11** como un aceite amarillento.

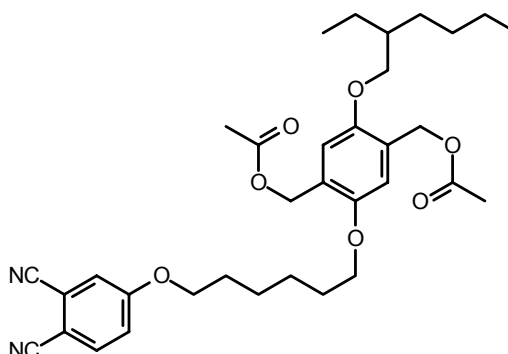
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.68 (d, $J_{o,5-6}$ = 9.1 Hz, 1H; H-6), 7.25 (d, $J_{m,3-5}$ = 2.7 Hz, 1H, H-3), 7.17 (dd, $J_{o,5-6}$ = 9.1 Hz, $J_{m,3-5}$ = 2.7 Hz, 1H; H-5), 6.89 (s a, 2H; H-3', H-6'), 4.05 (t, J = 6.3 Hz, 2H; ArOCH₂), 3.93 (t, J = 6.2 Hz, 2H; ArOCH₂), 3.80 (d, J = 5.5 Hz, 2H; ArOCH₂CH), 3.69 (m, 8H; $_2$ N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 3.51 (s, 4H; ArCH₂N), 2.48 (bt, 8H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 1.88-1.22 (m, 17H; (CH₂)₄, CH(CH₂)₄), 0.96-0.87 (m, 6H, CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 162.2 (C-4), 151.6-151.0 (C-1', C-4') 135.2 (C-6), 125.7-125.6 (C-2', C-5'), 119.5 (C-5), 119.3 (C-3), 117.5 (C-2), 115.7 (CN), 115.3 (CN), 114.9-114.3 (C-3', C-6'), 107.1 (C-1), 71.1 (ArOCH₂), 69.2 (ArOCH₂), 68.9 (ArOCH₂), 56.4 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 54.2 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 53.6 (ArCH₂N), 39.7 (ArOCH₂CH), 30.7 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.8 (CH₂), 25.7 (CH₂), 24.1 (CH₂), 23.1 (CH₂), 14.2 (CH₃), 11.3 (CH₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2957, 2943, 2862, 2822, 2768, 2243 ν_{st} (C \equiv N), 1612, 1572, 1510, 1470, 1429, 1402, 1389, 1362, 1321, 1294, 1267, 1213, 1173, 1132, 1078, 1051, 1024 ν_{as} (C-O-C), 1011, 920, 879 ν_s (C-O-C), 814, 741, 717, 532, 461.

EM (EI), m/z : 646 [M⁺] (20%), 560 M₁ [M-C₄H₈NO]⁺ (26%), 547 M₂ [M-C₅H₁₀NO]⁺ (100%), 534 M₃ [MH-C₈H₁₇]⁺ (29%), 448 M₄ [M₄-C₄H₈NO]⁺ (47%), 346 M₅ [M₄-C₅H₁₀]⁺ (53%), 100 M₇ [C₅H₁₀NO]⁺; (54%), 86 M₈ [C₄H₈NO]⁺ (77%).

4-(6-(2,5-Bis(acetoximetil)-4-(2-etilhexiloxi))fenoxi)hexiloxifalonnitrilo (**12**)



Se calienta a reflujo una disolución de **11** (980 mg, 1.52 mmol) disueltos en una mezcla de 21 ml de anhídrido acético y 4.6 ml de ácido acético glacial durante 48 h. en atmósfera de argón. Finalizada la reacción, se evaporan los disolventes a presión reducida obteniéndose un residuo aceitoso marrón viscoso. El residuo se disuelve en 100 mL de CHCl₃ y se lava con una disolución 0.1 M de HCl (2x50 mL), se neutraliza con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). La fase orgánica se separa y se seca con MgSO₄. El desecante se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a vacío, obteniéndose un aceite marrón que se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) con hexano/AcOEt (3:1) como eluyente obteniéndose 750 mg (1.26 mmol) (84%) de **12** como un aceite amarillento.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.69 (d, $J_{o,5-6}$ = 8.6 Hz, 1H; H-6), 7.27 (d, $J_{m,3-5}$ = 2.7 Hz, 1H, H-3), 7.18 (dd, $J_{o,5-6}$ = 8.6 Hz, $J_{m,3-5}$ = 2.7 Hz, 1H; H-5), 6.88 (s, 2H, H-3', H-6'), 5.13 (s, 2H; ArCH₂OC(O)CH₃), 5.12 (s, 2H; ArCH₂OC(O)CH₃), 4.06 (t, J = 6.5 Hz, 2H; ArOCH₂), 3.96 (t, J = 6.5 Hz, 2H; ArOCH₂), 3.84 (d, J = 5.4 Hz, 2H; ArOCH₂CH), 2.11 (s, 3H; OC(O)CH₃), 2.08 (s, 3H; OC(O)CH₃), 1.85 (m, 1H, ArOCH₂CH) 1.73-1.21 (m, 17H; (CH₂)₄, CH(CH₂)₄), 0.82-1.00 (m, 6H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 170.3 (2xCH₂C(O)OCH₃), 162.2 (C-1), 151.6-151.0 (C-1', C-4') 135.2 (C-5), 125.7-125.6 (C-2', C-5'), 119.5 (C-6), 119.3 (C-2), 117.5 (C-3), 115.7 (CN), 115.3 (CN), 114.9-114.3 (C-3', C-6'), 107.1 (C-4), 71.1 (OCH₂), 69.2 (OCH₂), 68.9 (OCH₂), 56.4 (CH₂C(O)OCH₃), 53.6 (CH₂C(O)OCH₃), 39.7 (ArOCH₂CH), 30.7 (CH₂), 30.3 (CH₂), 29.5 (CH₂), 29.2 (CH₂), 28.8 (CH₂), 26.0 (CH₂), 25.7 (CH₂), 24.1 (CH₂), 23.1 (2x CH₂C(O)OCH₃), 14.2 (CH₃), 11.3 (CH₃).

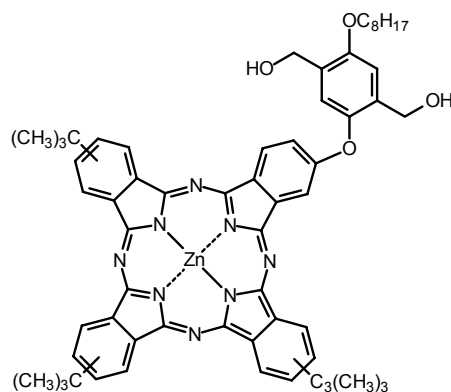
IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2945, 2932, 2878, 2230 $\nu_{st}(C\equiv N)$, 1744 $\nu_{st}(C=O)$, 1566, 1512, 1472, 1431, 1391, 1377, 1323, 1296, 1256, 1240 $\nu_{as}(C-O)$, 1209, 1180, 1099, 1032 $\nu_s(C-O)$, 964, 870, 843, 777, 737, 710, 635, 608, 523, 463.

EM (EI), m/z : 592 [M+2H]⁺ (31%), 420 M₁ [M-C₈H₁₇-C₂H₃O]⁺ (4%), 360 [(M₁-C₂H₃O)⁺ (64%).

1.8.1.2. Síntesis de ftalocianinas precursoras y diclorometilfeniltalocianinas

1.8.1.2.1. Síntesis de diclorometilfeniltalocianina 14

9,16,23-Tri-*terc*-butil-2-(4-(2-etil)hexiloxi-2,5-bis(hidroximetil)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (13b)



Una disolución de **5**, (600 mg, 1.22 mmol), 4-*terc*-butilftalonitrilo (900 mg, 4.88 mmol) y Zn(AcO)₂ (244 mg, 1.31 mmol) en 10 ml de DMAE se calienta a reflujo durante 20 horas en

atmósfera de argón. Transcurrido este tiempo, se añaden 30 ml de MeOH y se calienta a reflujo de éste durante 2 horas más. Posteriormente, se deja enfriar y se la mezcla vierte sobre 100 ml de agua. La suspensión formada se filtra a través de un lecho de celite® y se lava con agua (100 mL) y mezclas MeOH/agua (1:2), (1:1) (100 mL de cada) y finalmente con MeOH (50 mL). El sólido filtrado se deja secar y se recupera disolviéndolo en THF. Tras evaporación del disolvente a presión reducida, se aísla el producto deseado por cromatografía en columna (SiO₂) empleando hexano/dioxano (2:1) como eluyente. Así se obtienen 501 mg (0.49 mmol) (40%), de **13b** como un sólido azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.4-8.8 (m, 8H; PcH), 8.2-7.8 (m, 4H; PcH) 7.0-6.8 (m, 2H; ArH) 5.7-5.0 (m, 6H; ArCH₂OH), 4.2 (d, 2H; ArOCH₂), 2.0-0.5 (m, 42H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 679 (4.9), 612 (4.2), 349 (4.5).

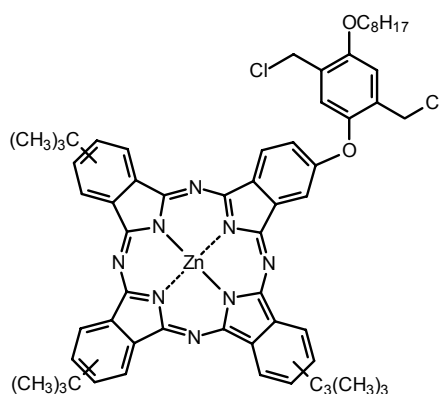
EM (MALDI, ditranol), m/z : 1030-1024. [(M)⁺]

Análisis elemental: C₆₀H₆₄N₈O₄Zn (1026.59).

Calculado: C 70.20, H 6.28, N 10.92%.

Obtenido: C 70.01, H 6.26, N 11.00%.

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(2,5-bis(clorometil)-4-(2-etilhexiloxi)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (14)



Se disuelve **13b** (145 mg, 0.141 mmol) en 20 ml benceno seco y se enfría la disolución a 0°C. Sobre esta disolución y en atmósfera de argón, se añade gota a gota un exceso de SOCl₂ (1.0 ml) y tras 10 min. se añade piridina seca (1.0 ml) dejando proseguir la reacción a temperatura ambiente durante 20 minutos más. Completada la reacción, se elimina el benceno a presión reducida y el residuo se redisuelve en 150 ml CHCl₃, se lava con una disolución 0.1 M de HCl (3x50 mL), una disolución saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra el desecante y el

disolvente se evapora, obteniéndose un sólido azul-verdoso que se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) con una mezcla hexano/dioxano (4:1) como eluyente, aislándose 118 mg (0.111 mmol) (81%), de **14** como un sólido azul intenso.

Pf: > 250 °C.

^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 9.4-8.8 (m, 8H; PcH), 8.2-7.8 (m, 4H; PcH) 6.9 (s, 1H; ArH) 6.7 (s, 1H; ArH) 4.8-4.3 (s a, 4H; ArCH_2Cl) 4.2-3.8 (s a, 2H; ArOCH_2), 2.2-0.6 (m, 42H; CH, CH_2 , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 679 (4.9), 612 (4.2), 349 (4.5).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 1070-1060 $[(M)^+]$.

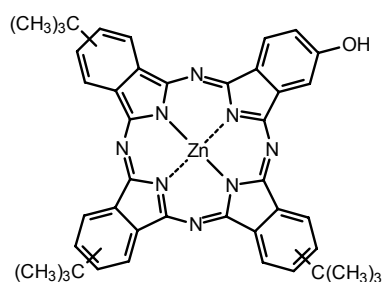
Análisis elemental: $\text{C}_{60}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Zn}$ (1063.49).

Calculado: C 67.76, H 5.88, N 10.54%.

Obtenido: C 67.75, H 5.96, N 10.59%.

1.8.1.2.2. Síntesis de diclorometilfenilftalocianina **16**

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-hidroxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2 $^-$)-N 29 , N 30 , N 31 , N 32 de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**15**)



Una disolución de **6** (200 mg, 1.07 mmol), 4-*tert*-butilftalonitrilo (795 mg, 4.30 mol) y ZnCl_2 (234 mg, 1.29 mol) se calienta a reflujo de DMAE y en atmósfera de argón durante 18h. La disolución azul-verdosa resultante se deja enfriar y se vierte sobre 250 mL de agua. El precipitado formado se filtra a través de un lecho de celita y se lava con sendas disoluciones de agua (100 mL), y agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL cada una). El sólido se deja secar y se recupera disolviéndolo en THF. Tras eliminar el disolvente a presión reducida, el sólido azul-verdoso obtenido se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) utilizando un gradiente de polaridad, de hexano/THF (4:1) a (3:1) resultando 84 mg (0.11 mmol) (10%) de **15** como un sólido azul-verdoso.

Pf: > 250 °C.

^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 9.9 (s a, 1H; PcOH), 8.6-6.0 (m, 12H; PcH), 1.4-1.6 (m, 27H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

UV-Vis (THF), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 699 (4.8), 682 (4.8), 624 (4.2), 349 (4.5).

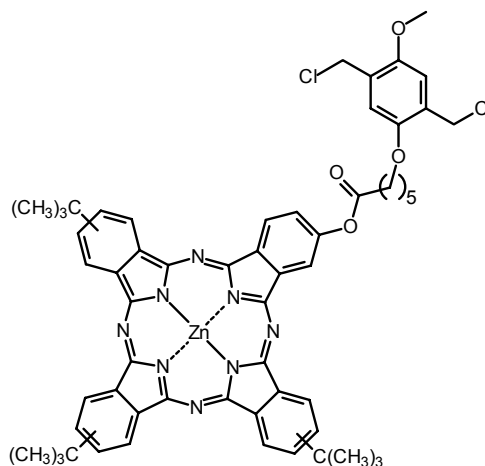
EM (MALDI, ditranol), m/z : 767-760 [(M)⁺].

Análisis elemental: C₄₄H₄₀N₈OZn (762.23).

Calculado: C 69.33, H 5.29, N 14.70%.

Obtenido: 69.25, 5.20, N 14.53%.

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(6-(2,5-bis(clorometil)-4-metoxifenoxi)hexanoiloxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (16)



Sobre una disolución de **15** (50 mg, 0.066 mmol), ácido 6-(2,5-bis(clorometil)-4-metoxi)fenoxihexanoico (25 mg, 0.079 mmol) y DCC (20 mg, 0.099 mol) en 1.5 ml de CH₂Cl₂ seco bajo atmósfera de argón y a 0 °C, se adiciona lentamente una disolución de DMAP (4 mg, 0.033 mmol) en 1.0 ml de CH₂Cl₂ seco. Se deja la disolución agitándose vigorosamente a esa temperatura durante 1h. y a temperatura ambiente durante 3h. más. Completada la esterificación, se añaden 50 ml de CH₂Cl₂ y 50 mL de agua. La fase orgánica se separa y se lava con una disolución 0.1 M de HCl (2x30 mL) y una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). El extracto orgánico se seca con Na₂SO₄, se filtra y el disolvente se evapora, obteniéndose un sólido azul-verdoso que se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando hexano/THF (3:1) como eluyente, tras la cual se obtienen 60 mg (0.056 mmol) (85%) de **16** como un sólido azul-verdoso.

Pf.: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.5-8.3 (m, 8H; PcH), 8.0-7.0 (m, 4H; PcH), 7.05 (s, 1H; ArH), 6.91 (s, 1H; ArH), 4.63 (s, 4H; ArCH₂Cl), 4.1-3.6 (m, 5H; CH₂OArOCH₃), 2.4-2.2 (m, 2H; PcOC(O)CH₂), 2.1-0.8 (m, 33H; CH, CH₂, CH₃ C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 730 (3.4), 692 (4.7), 675 (4.7), 612 (4.0), 351 (4.4).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 1086-1076 [(M)⁺].

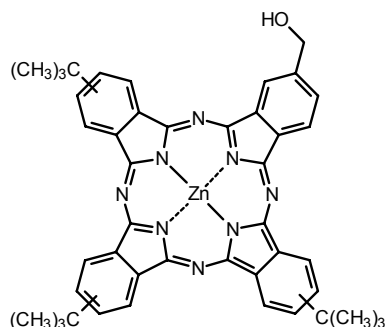
Análisis elemental: C₅₉H₅₈Cl₂N₈O₄Zn (1079.44).

Calculado: C 65.65, H 5.42, N 10.38%.

Obtenido: C 65.55, 5.41, N 10.33%.

1.8.1.2.3. Síntesis de diclorometilfenilftalocianina 18

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(hidroximetil)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacycloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**17**)



Una disolución de 4-hidroximetilftalonitrilo (**8**) (600 mg, 3.79 mmol), 4-*tert*-butilftalonitrilo (2.79 g, 15.17 mmol) y Zn(AcO)₂ (734 mg, 4.00 mmol) en 10.0 mL DMAE seco se refluxe mezcla durante 20 h. en atmósfera de argón. Tras el enfriamiento, se vierte la disolución sobre 400 mL de agua precipitando un sólido azul. El precipitado se filtra a través de un lecho de celite®, se lava con abundante agua y mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL cada una). El sólido se recupera redisolviéndolo en THF y se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) usando hexano/dioxano (2:1) como eluyente. De esta manera se obtienen 1.55 g (2.00 mmol) (53%) de **17** como un sólido brillante azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.6-7.4 (m, 12H, PcH), 4.67 (m, 3H, PcCH₂OH), 1.65 (s, 27H; C(CH₃)₃).

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm) (log ε): 678 (5.13), 616 (4.18), 349 (4.71).

(THF), λ_{max} (nm) (log ε): 672 (5.36), 607 (4.57), 348 (4.86).

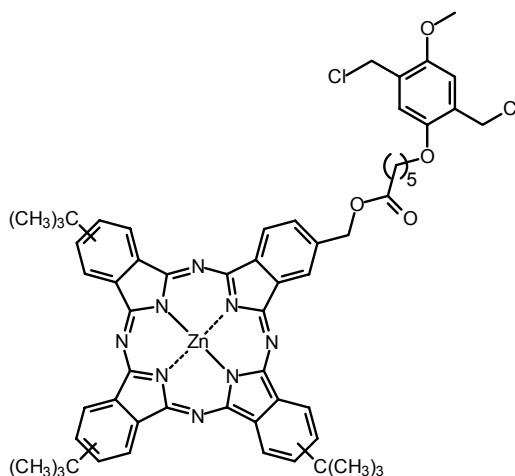
EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 781-774.

Análisis elemental: C₄₅H₄₂N₈OZn (776.26).

Calculado: C 69.63, H 5.45, N 14.44%.

Obtenido: C 69.55, H 5.42, N 14.52%.

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-((6-(2,5-bis(clorometil)-4-metoxifenoxi)hexanoiloxi)metil)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (18)



Sobre una disolución de **17** (150 mg, 0.19 mmol), ácido 6-(2,5-bis(clorometil)-4-metoxi)fenoxihexanoico (64 mg, 0.20 mmol) y DCC (60 mg, 0.29 mol) en 6 ml de CH₂Cl₂ seco bajo atmósfera de argón, se añade a 0°C y bajo intensa agitación una disolución de DMAP (12 mg, 0.10 mmol) en 2.0 ml de CH₂Cl₂ seco. Se deja proseguir la reacción a esa temperatura durante 1 h. y a temperatura ambiente durante 3 h. más. Completada la condensación, se añaden 50 ml de CH₂Cl₂ y 50 mL de agua. La fase orgánica se separa y se lava con agua (50 mL) y con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). El extracto orgánico se seca con Na₂SO₄, se filtra y el disolvente se evapora obteniéndose un sólido azul-verdoso que se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando hexano/THF (2:1) como eluyente, tras lo cual se obtienen 195 mg (0.18 mmol) (95%) de **18** como un sólido azul-verdoso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.7-7.3 (m, 12H; PcH), 6.75 (s, 2H; ArH), 5.8-5.2 (s a, 2H; PcCH₂OC(O)), 4.8-4.1 (m, 4H; ArCH₂Cl), 4.1-3.2 (m, 5H; CH₂OArOCH₃), 2.7-2.3 (m, 2H; PcCH₂OC(O)CH₂), 2.2-0.8 (m, 33H; (CH₂)₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2939, 2858, 1738 ν_{st}(C=O), 1616, 1495, 1468, 1400, 1333 ν_{as}(C-O), 1265, 1225, 1157, 1090 ν_s(C-O), 1049, 928, 833, 756, 689, 532, 449.

IR-TF (film, NaCl) ν (cm⁻¹): 2954, 2925, 2858, 1735 ν_{st}(C=O), 1616, 1509, 1490, 1464, 1412, 1392, 1364, 1318 ν_{as}(C-O), 1258, 1218, 1153, 1090, 1089 ν_s(C-O), 1048, 922, 893, 861, 803, 748, 691.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 720 (3.9), 672 (5.3), 607 (4.4), 347 (4.7).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 1100-1090 [(M)⁺], 1065-1055 M₁ [M-Cl]⁺, 1027-1020 [M₁-Cl]⁺, 816 [C₄₅H₄₃N₈OZn]⁺

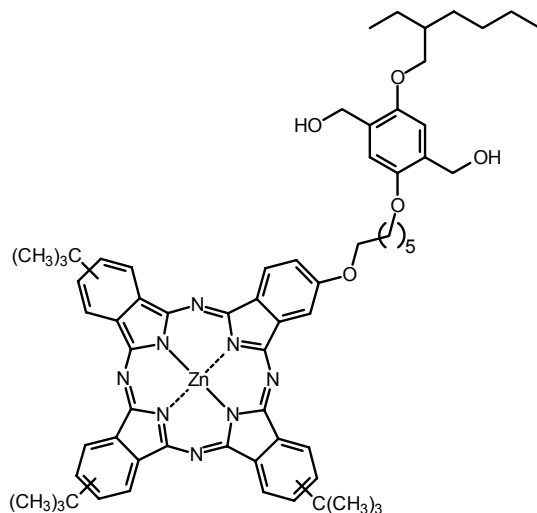
Análisis elemental: C₆₀H₆₀Cl₂N₈O₄Zn (1093.47).

Calculado: C 65.91, H 5.53, N 10.25%.

Obtenido: C 66.01, 5.52, N 10.22%.

1.8.1.2.4. Síntesis de diclorometilfenilftalocianina **20**

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(6-(4-(2-etilhexiloxi)-2,5-bis(hidroximetil)fenoxi)hexiloxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (19**)**



Una disolución de **12** (300 mg, 0.51 mmol), 4-*tert*-butilftalonitrilo (370 mg, 2.01 mmol) y $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ (120 mg, 0.66 mmol) en 8.0 ml de DMAE se calienta a reflujo durante 22 horas en atmósfera de argón. Transcurrido este tiempo, se añaden 30 ml de MeOH y se calienta a reflujo de éste durante 2 horas; posteriormente se deja enfriar y se vierte sobre 300 ml de agua. La suspensión formada se filtra a través de un lecho de celite® y se lava con agua (100 mL), mezclas MeOH/agua (1:2), (1:1) (100 mL de cada una) y finalmente con MeOH (30 mL). Se deja secar el sólido y se recupera disolviéndolo en THF. Se elimina el disolvente a presión reducida y el bruto se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) en un gradiente de polaridad, de hexano/dioxano (2:1) a (3:2) resultando 210 mg (0.19 mmol) de **19** (37%) como un sólido azul intenso.

Pf: > 250 °C.

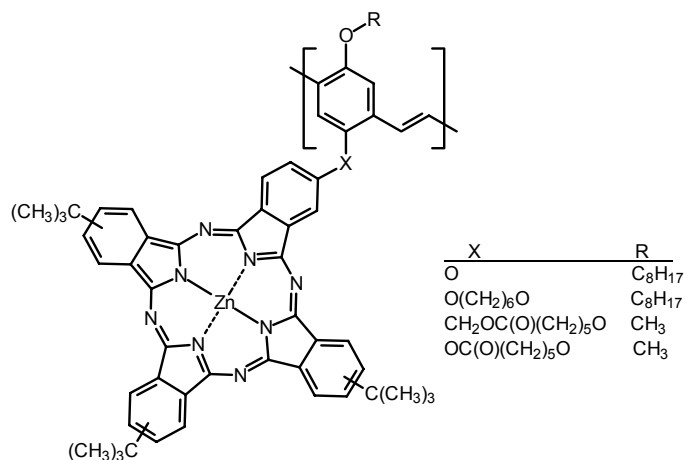
¹H-RMN (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 9.4-8.6 (m, 8H; PcH), 8.3-8.0 (m, 4H; PcH), 6.96 (s, 1H; ArH), 6.87 (s, 1H; ArH), 5.8-5.3 (m, 6H; ArOCH_2OH), 4.5-4.2 (m, 4H; $\text{CH}_2\text{OArOCH}_2$), 3.4-3.1 (m, 2H; PcOCH_2), 2.0-0.5 (m, 50H; CH, CH_2 , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ) 674 (4.9), 608 (4.1), 349 (4.4).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 1132-1124 $[(M)^+]$.

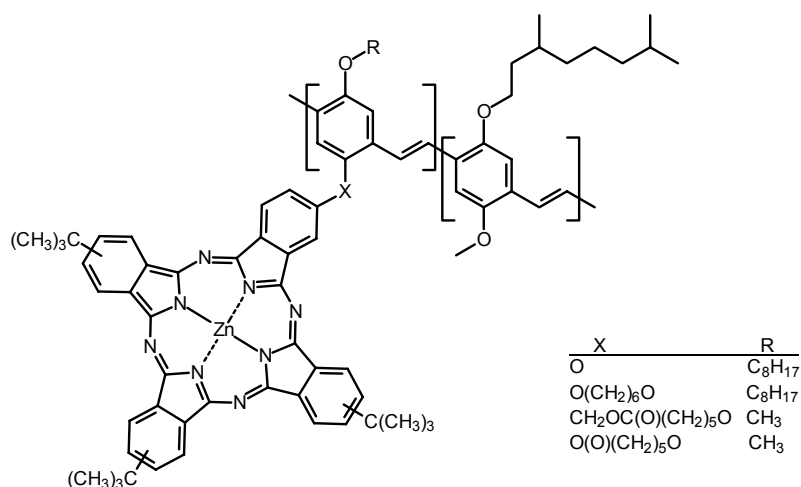
Análisis elemental: $\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_5\text{Zn}$ (1126.76).

1.8.1.4. Procedimiento general de homopolimerización via reacción de Gilch:



Se disuelve el precursor ftalocianínico sustituido por dos grupos diclorometilo en dioxano seco de modo que se obtenga una disolución de concentración 0.666 M. Se desgasifica la disolución burbujeando N₂ seco durante 15 min. y el sistema se dispone bajo atmósfera de argón. La disolución se calienta a 40 °C para **14** y **18**, 70°C para **16** y 80 °C en el caso de **20** y se añade una suspensión de *tert*-BuOK en dioxano en dos porciones, de una sola vez y separadas entre sí 5 min. La primera adición de *tert*-BuOK en un exceso de 2.6 eq. con respecto al monómero de partida. La segunda adición en un exceso de 2.0 eq. La reacción se deja progresar a esa temperatura durante 3 h., tras lo cual se deja enfriar y se añade gota a gota agua, una disolución de HCl 0.1 M y MeOH en este orden. El precipitado generado se filtra, se lava con abundante MeOH caliente y acetona. El sólido puede lavarse adicionalmente en un soxhlet con MeOH durante varias horas. El sólido se recupera del cartucho, se seca y la fracción polimérica soluble se extrae en soxhlet con un disolvente adecuado (generalmente THF). El disolvente se evapora a presión reducida obteniéndose un sólido, que tras secado, es objeto de análisis.

1.8.1.5. Procedimiento general de copolimerización via reacción de Gilch:



Se disuelven en dioxano seco, el precursor ftalocianínico (**14**, **16**, **18**, o **20**) y una cantidad adecuada de comonómero, -para todos los casos BCDM (2,5-bis(clorometil)-1-(3,7-dimetiloctiloxi)-4-metoxibenceno)- típicamente en proporciones entre 2.0 a 10.0 eq., con respecto al precursor ftalocianínico de modo que la suma de las cantidades de ambos precursores resulte en una concentración 0.666 M. Se desgasifica la disolución burbujeando N₂ seco durante 15 min. y el sistema se dispone bajo atmósfera de argón. La disolución se calienta a 50 °C y se añade una suspensión de *tert*-BuOK en dioxano en dos porciones, de una sola vez y separadas entre sí 5 min. La primera adición de *tert*-BuOK en un exceso de 2.6 eq. con respecto a la suma de ambos monómeros. La segunda adición en un exceso de 2.0 eq. Después de la adición total de la base, la temperatura de la reacción se incrementa hasta 40 °C y se mantiene durante 3 h. Tras el enfriamiento, se añade gota a gota agua, una disolución de HCl 0.1 M y MeOH en este orden. El precipitado generado se filtra, se lava con abundante MeOH caliente y acetona. El sólido puede lavarse adicionalmente en un soxhlet con MeOH durante varias horas. El sólido se recupera del cartucho, se seca y la fracción polimérica soluble se extrae en soxhlet con un disolvente adecuado (generalmente THF). El disolvente se evapora a presión reducida obteniéndose un sólido, que tras secado, es objeto de análisis.

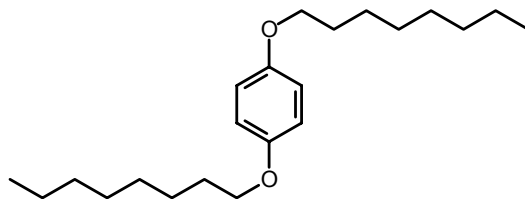
1.8.2. Copolimerización vía reacción de Wadsworth-Horner-Emmons y reacción de Knoevenagel

1.8.2.1. Síntesis de precursores

1.8.2.1.1. Síntesis de comonómeros

1.8.2.1.1.1. Síntesis del precursor 23

1,4-Di-*n*-octiloxibenceno (**21**)⁷⁸



Se suspende KOH (45.01 g, 0.80 mol) anhidro y pulverizado en 100 mL de DMSO seco y se agita vigorosamente la mezcla durante 10 min. Sobre esta suspensión, y a 0 °C, se añaden 1,4-dihidroquinona (22.12 g, 0.20 mol) primero y después, muy lentamente (durante 1 h.), bromuro de octilo (77.66 g, 0.40 mol). Se agita la mezcla bajo atmósfera de argón durante 30 min. tras lo cual se vierte sobre 600 ml de disolución saturada de NaCl y se deja que precipite el producto durante alrededor de 1 h. El precipitado denso de color marrón se filtra, se lava con abundante agua hasta la desaparición del color y se purifica por recristalización en hexano. Tras secado a vacío, se obtienen 63.01 (0.19 mol) (94%) de **21** como un sólido blanco cristalino.

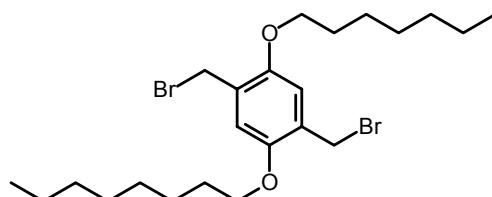
Pf : 55-57 °C (bibliografía⁷⁹ 56-57 °C)

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.82 (s, 4H; ArH), 3.92 (t, J = 6.4, 4H; ArOCH₂), 1.79 (qt, 4H ArOCH₂CH₂) 1.48-1.31 (m, 20H; (CH₂)₁₀), 0.91-0.88 (t, 6H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 153.3 (C-1), 115.3 (C-2), 68.5 (ArOCH₂), 31.8 (CH₂), 29.6-29.2 (3x CH₂), 26.0 (CH₂), 22.6 (CH₂), 14.0 (CH₃).

EM (EI), m/z : 334 [M]⁺ (39%), 222 M₁ [MH-C₈H₁₇]⁺ (19%), 110 M₂ [M₂H-C₈H₁₇]⁺ (100%).

2,5-Di-*n*-octiloxi-1,4-bis(bromometil)benceno (**22**)⁷⁹



En un montaje previamente lavado con AcOH glacial, se suspenden **21** (18.75 g, 56.0 mmol), *para*formaldehído (24.00 g, 0.80 mol) y KBr (36.00 g, 0.30 mol) en 400 mL de AcOH. Se

calienta la mezcla bajo atmósfera de argón a 80°C y tras 30 min., se añaden lentamente (durante 30 min.) un mezcla formada por 30 mL de H₂SO₄ (98%) y 40 mL de AcOH glacial. Se mantiene la calefacción durante 5 h. más. Transcurrido este tiempo, se deja agitando a temperatura ambiente durante 12 h. precipitando un sólido beige. El sólido se filtra, se lava con una disolución saturada de NaHCO₃ y abundante agua. El sólido obtenido se recrystaliza en hexano resultando 22.42 g (43.1 mmol) (77%) de **22** en forma de agujas blancas.

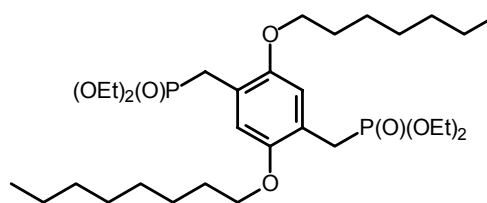
Pf : 87-89 °C. (bibliografía⁸⁰ 87-88 °C)

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.85 (s, 2H; H-3, H-6), 4.52 (s, 4H; ArCH₂Br), 3.98 (t, J = 6.4, 4H; ArOCH₂), 1.81 (qt, J = 6.6, 4H; CH₂), 1.53-1.30 (m, 20H; (CH₂)₆CH₃), 0.90-0.87 (t, 6H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 150.7 (C-1), 127.6 (C-3), 114.7 (C-2), 69.1 (ArOCH₂), 33.4 (ArCH₂Br), 31.8 (CH₂), 29.3-29.2 (2x CH₂), 28.7 (CH₂), 26.1 (CH₂), 22.6, (CH₂), 14.1 (CH₃).

EM (EI), m/z : 522 [M+4]⁺ (9%), 520 [M+2]⁺ (18%), 518 [M]⁺ (9%), 439 M₁ [M-Br]⁺ (37%), 441 M₁+2 [M+2-Br]⁺ (37%), 362 M₂ [MH₂-2Br]⁺ (20%), 329 M₃ [M₁-C₈H₁₇]⁺ (6%), 327 M₃+2 [M₁+2-C₈H₁₇]⁺, (6%), 249 M₄ [M₂H-C₈H₁₇]⁺ (16%).

2,5-Di-*n*-octiloxi-1,4-xilen-bis(dietilfosfonato) (**23**)⁸⁰



Una suspensión de **22** (26.02 g, 50.0 mol) en trietilfosfito (16.62 g) se calienta a 150°C en un destilador hasta la completa destilación del bromuro de etilo generado (3-4 h.). El bromuro de etilo remanente se elimina por evaporación en un rotavapor a 40 °C durante 1.h., tras lo que se obtiene un sólido de consistencia cerosa que se purifica por recrystalización en éter de petróleo (40-60 °C). Se obtienen así 25.39 g (40.0 mmol) (80%) de **23** como un sólido blanco laminar.

Pf : 50-52 °C. (bibliografía⁸¹ 51-52°C)

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.90 (s, 2H; H-3, H-6), 4.01 (m, $J_{v,P-H}$ = 7.3, J = 6.9, 8H; P(O)(OCH₂CH₃)₂), 3.91 (t, J = 6.5, 4H; ArOCH₂), 3.22 (d, $J_{g,P-H}$ = 20.2, 4H; ArCH₂P), 1.76 (qt, 4H; ArOCH₂CH₂), 1.50-1.30 (m, 20H; (CH₂)₁₀), 1.23 (t, J = 6.9, 12H; P(O)(OCH₂CH₃)₂), 0.88 (t a, 6H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 150.0 (C-1), 119.0 (C-3), 114.5-113.8 (C-2), 68.5 (ArOCH₂), 61.3 (P(O)(CH₂CH₃)₂), 31.3 (CH₂), 29.0-28.7 (2x CH₂), 26.5 ArCH₂P), 25.6 (CH₂), 25.1 (CH₂), 22.2 (CH₂), 15.8 (P(O)(CH₂CH₃)₂), 13.5 (CH₃).

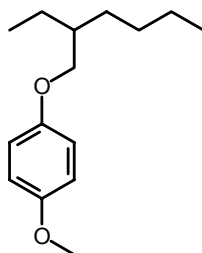
³¹P-RMN (202 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 28.39.

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2996, 2868, 1731, 1499, 1480, 1419, 1393, 1280 (ν_{st} (P=O)), 1229, 1065, 968 (ν_{as} (P-O)), 809, 768 (ν_{as} (P-O)), 722.

EM (EI), m/z : 634 [M^+] (100%), 522 M_1 [$\text{MH}-\text{C}_8\text{H}_{17}$] $^+$ (17%), 410 M_2 [$\text{M}_1\text{H}-\text{C}_8\text{H}_{17}$] $^+$ (28%), 382 M_3 [$\text{M}_2\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$] $^+$ (8%), 354 M_4 [$\text{M}_3\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$] $^+$ (3%), 325 M_5 [$\text{M}_4\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$] $^+$ (2%), 297 M_6 [$\text{M}_5\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5$] $^+$ (5%), 199 M_7 [$\text{M}_4\text{-P(O)(OC}_2\text{H}_5)_2$] $^+$ (18%).

1.8.2.1.1.2. Síntesis del precursor 26

1-(2-etil)hexiloxi-4-metoxibenceno (**24**)^{81a}

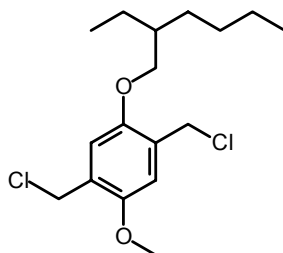


Se agita vigorosamente una suspensión de anisol (5.00 g, 40.0 mmol) y KOH (3.36 g, 60.0 mmol) en 50.0 mL de MeOH a temperatura ambiente durante 1 h. Posteriormente, se adicionan lentamente 1-bromo-2-etilhexano (8.90 mL, 50.0 mmol) y se calienta a reflujo la mezcla durante 4 días. Consumido todo el anisol de partida, se deja enfriar la mezcla y se vierte sobre 200 mL de disolución saturada de NaCl. La suspensión turbia se extrae con CH_2Cl_2 (3x50 mL) y los extractos orgánicos se lavan con abundante agua (3x40 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x40 mL). La fase orgánica se separa y se seca con MgSO_4 , tras separación por filtración del desecante, se evapora el disolvente a presión reducida, resultando 9.44 g (39.6 mmol) (99%) de **24** como un aceite amarillento.

$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.84 (s, 4H; ArH), 3.79 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H; ArOCH_2), 3.77 (s, 3H; ArOCH_3), 1.70 (st, 1H; ArOCH_2CH), 1.60-1.20 (m, 8H; $(\text{CH}_2)_4$), 0.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H; CH_3), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H; CH_3).

EM (EI), m/z : 236 [M^+] (7%), 124 M_1 [$\text{MH}-\text{C}_8\text{H}_{17}$] $^+$ (100%).

2,5-bis(clorometil)-1-(2-etil)hexiloxi-4-metoxibenceno (**25**)^{81a}



A una disolución de **24** (6.00 g, 25.0 mmol) y de *para*formaldehído (9.40 g, 0.32 mol) en 60 mL de dioxano, se añaden 65 mL de una disolución de HCl (37%) gota a gota. Tras la adición completa, se calienta la mezcla a 90 °C durante 4 días, añadiéndose adicionalmente 35. mL de la disolución de HCl concentrado por día hasta la completa desaparición de **24**. La disolución se deja enfriar y se vierte sobre 300 mL de agua. La suspensión se extrae con AcOEt (4x 50 mL) y la fase orgánica se lava con una disolución saturada de NaHCO₃ (4x50 mL), con una disolución de bisulfito sódico (3x40 mL) para eliminar el exceso de *para*formaldehído y seguidamente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). Se seca la fase orgánica con Na₂SO₄, se separa el desecante por filtración y se elimina el disolvente del filtrado a presión reducida, obteniéndose un residuo aceitoso marrón. El residuo se disuelve en 40 mL de hexano en ebullición y se añade sobre 300 mL de MeOH frío. La suspensión turbia se deja en reposo en un baño de hielo durante 30 min, precipitando un sólido blanco. El precipitado puede incrementarse añadiendo pequeños trozos de hielo a la suspensión. El sólido resultante se filtra, se lava con MeOH frío (30 mL) y se seca a vacío resultando 5.90 g (17.8 mmol) (71%) de **25**.

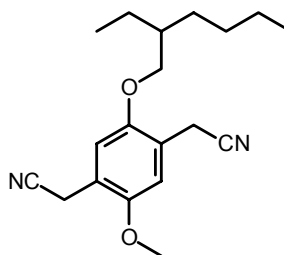
Pf : 50-52 °C. (bibliografía^{14a} 51-52°C)

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.92 (s, 1H; H-3, H-6), 6.91 (s, 1H; ArH), 3.87 (d, J = 6.4 Hz, 2H; ArOCH₂), 4.63 (s, 4H, ArCH₂Cl), 3.86 (s, 3H, ArOCH₃), 1.71 (m, J = 5.4 Hz, 1H; ArOCH₂CH) 1.61-1.20 (m, 8H; (CH₂)₄), 0.94 (t, J = 7.0 Hz, 3H; CH₃), 0.91 (t, J = 6.8 Hz 3H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 150.4 (C-4), 150.3 (C-1), 119.1 (CN), 119.0 (CN), 117.7 (C-2) (C-5), 112.5 (C-3), 111.8 (C-6), 71.1 (ArOCH₂), 56.1 (ArOCH₃), 39.5 (ArOCH₂CH), 30.6 (CH₂), 29.1 (CH₂), 24.0 (CH₂), 23.0 (CH₂), 18.6 (2x ArCH₂CN), 14.0 (CH₃), 11.1 (CH₃).

EM (EI), m/z : 332 [M]⁺ (14%), 334 [M+2]⁺ (9%), 336 [M+4]⁺ (2%), 297 M₁ [M-Cl]⁺ (7%), 299 M₁+2 [M+2-Cl]⁺ (2%), 220 M₃ [MH-C₈H₁₇]⁺ (100%) 222 M₃+2 [(MH+2-C₈H₁₇)⁺] (69%), 186 M₄+2 [M₁+2-C₈H₁₇]⁺ (27%), 184 M₄ [M₁-C₈H₁₇]⁺ (56%), 151 M₅+2 [M₄+2-Cl] (6%), 149 M₅ [(M₄-Cl)⁺] (8%),

2,5-bis(cianometil)-1-(2-etil)hexiloxi-4-metoxibenceno (26)^{81b}



Sobre una suspensión de (5.02 g, 84.0 mmol) de KCN y de 18-corona-6 (317 mg, 12.0 mmol) se añade una disolución de **25** (4.00 g, 12.0 mmol) en 80.0 mL de CH₃CN. Se calienta la mezcla a reflujo durante 48 h bajo atmósfera de argón hasta al completa desaparición del producto de partida tras lo cual se deja enfriar la mezcla y se vierte sobre 400 mL de una disolución saturada de NaCl. La mezcla se extrae con CH₂Cl₂ (4x50 mL) y se lavan

exhaustivamente con una disolución saturada de KCl (6x40 mL) para eliminar los restos de éter corona. La fase orgánica se separa y se seca con MgSO_4 . El agente desecante se separa por filtración y el disolvente se evapora a presión reducida obteniéndose un denso aceite marrón. El aceite marrón se tritura con agua (125 mL) en un baño de ultrasonidos hasta la obtención de una suspensión amarilla homogénea. La suspensión se filtra, se lava con abundante agua caliente y se seca a vacío. El producto puro se aísla por cromatografía en columna (SiO_2) empleando hexano/ CH_2Cl_2 (2:1) como eluyente. De esta manera se obtienen 2.26 g (7.2 mmol) (60%) de **26** como un sólido blanco

Pf : 50-52 °C. (bibliografía^{14b} 51-52°C)

¹H-RMN (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.92 (s, 2H; H-3, H-6), 3.86 (d, J = 5.9 Hz, 2H; ArOCH_2), 3.84 (s, 3H; ArOCH_3), 3.69 (s, 4H; ArCH_2CN), 1.73 (m, J = 5.9 Hz, 1H; ArOCH_2CH) 1.62-1.15 (m, 8H; $(\text{CH}_2)_4$), 0.92 (t, J = 7.2 Hz, 3H; CH_3), 0.89 (t, J = 6.8 Hz 3H; CH_3).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 150.4 (C-4), 150.3 (C-1), 119.1 (CN), 119.0 (CN), 117.7 (C-2) (C-5), 112.5 (C-3), 111.8 (C-6), 71.1 (ArOCH_2), 56.1 (ArOCH_3), 39.5 (ArOCH_2CH), 30.6 (CH_2), 29.1 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.0 (CH_2), 18.6 (2 x ArCH_2CN), 14.0 (CH_3), 11.1 (CH_3).

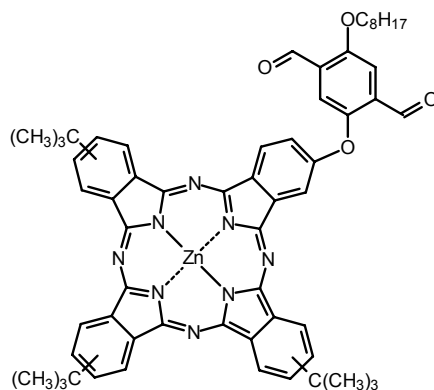
IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2959, 2932, 2878, 2253 ν_{st} ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1518, 1464, 1423, 1315, 1234, 1194, 1117, 1040, 947, 920, 870, 843, 781, 754, 656.

EM (EI), m/z : 314 $[\text{M}]^+$ (7%), 202 M_1 $[\text{MH}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (100%).

1.8.2.1.2. Síntesis de diformilfenilftalocianina 27

1.8.2.1.2.1. Síntesis de diformilfenilftalocianina 27

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-2,5-bis(formil)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (27)



Método A: Se disuelve el peryodinano 1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido (IBX) (112 mg, 0.312 mmol) en 47 mL de DMSO a temperatura ambiente y se agita vigorosamente hasta la obtención de una disolución totalmente incolora. Se adiciona de una vez, la ftalocianina **13b** (128. mg, 0.097 mmol) y se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 5 h. Completada la oxidación, se vierte la mezcla sobre 200 mL de una disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (3x50 mL). La fase orgánica se separa y se lava con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x60 mL), y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x 60 mL). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y el disolvente se evapora obteniendo un sólido azul intenso que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO₂) usando hexano/dioxano (3:1) como eluyente. De esta manera se obtienen 95 mg (0.234 mmol) (75%) de dialdehído **27** como un sólido azul oscuro.

Método B: Se añaden 500 mg de tamiz molecular pulverizado de 4Å activado a una disolución de (Pd(AcO)₂) 46 mg, 0.205 mmol) en 17 mL de tolueno anhidro. Posteriormente se añaden 181 µL de piridina anhidra gota a gota desapareciendo la coloración de la disolución y tornándose turbia. Se hace pasar una corriente de oxígeno (mejor que de aire) durante 30 min. tras lo cual, se calienta la suspensión a 80 °C. Estabilizada la temperatura, se añade una disolución de **6** (40 mg, 0.040 mmol) en 4.0 mL de tolueno anhidro gota a gota y se deja proseguir la reacción pasando una corriente de oxígeno continua durante 12 h. Completada la reacción, se enfría y el tamiz molecular se elimina por filtración. El tamiz se lava con abundante THF hasta la desaparición del color azul intenso. El filtrado y el disolvente de lavado se reúnen y los disolventes se evaporan a vacío. El crudo azul verdoso se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando hexano/dioxano (3:1) como eluyente, aislándose 23 mg (0.022 mmol) (56%) de diformil derivado **27** como un sólido azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 10.86 (m, 1H; CHO), 10.52 (m, 1H; CHO), 9.3-8.6 (m, 8H; Pch), 8.3-7.5 (m, 6H; Pch, ArH), 4.17 (sa, 2H; ArOCH₂), 2.1-0.9 (m, 42H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2966, 2926, 2872, 1720 ν_{st}(C=O), 1693 ν_{st}(C=O), 1612, 1497, 1429, 1402, 1335, 1267, 1213, 1159, 1092, 1051, 984, 930, 835, 754, 700, 673, 525, 449.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm) (log ε): 674 (5.1), 608 (4.4), 350 (4.8).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 1027-1020.

Análisis elemental: C₆₀H₆₀N₈O₄Zn (1022.56).

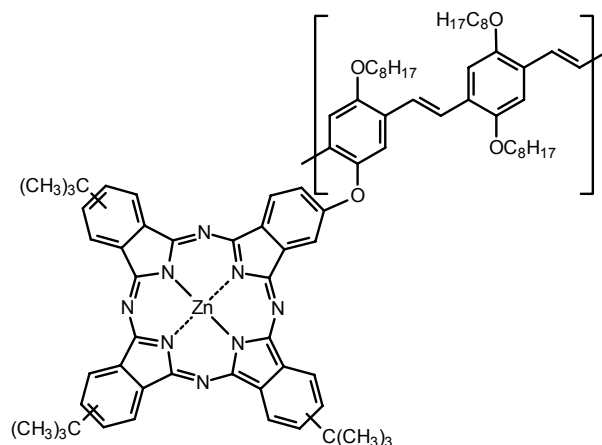
Calculado: C 70.48, H 5.91, N 10.91%.

Obtenido: C 69.97, H 5.99, N 10.51%.

1.8.2.2. Síntesis de copolímeros vía reacción de Wadsworth-Horner-Emmons

1.8.2.2.1. Síntesis de los copolímeros **28a**, **28b** y **28c**

Poli[(5-(2-etilhexiloxi)-2-[9,16,23-tri-*terc*-butil-2-oxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosin-2-ilato(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II)]-4-vinilenfenileno)-*alt*-(2,5-bis(*n*-octiloxi)-4-vinilenfenileno)] (**28a**), (**28b**), (**28c**)



Se disuelven **27** (40 mg, 0.039 mmol) y de 2,5-di-*n*-octiloxi-1,4-xilen-bis(dietilfosfonato) (**23**) (26 mg, 0.041 mmol) en 6.0 mL de THF anhidro bajo atmósfera de argón. Sobre esta disolución y vigorosa agitación, se añade gota a gota una suspensión de *terc*-BuOK (9 mg, 0.080 mmol) suspendido en 4.0 mL de THF anhidro a temperatura ambiente para **28a** y **28c**, y a 50°C para **28b**. La mezcla se calienta a 40°C para **28a** y a reflujo para **28b** y **28c** durante 12 h. Se adicionan más *terc*-BuOK (9 mg, 0.080 mmol) para **28b** y **28c** prolongándose la calefacción durante 12 h. más. Se deja enfriar la suspensión verde oscura formada y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo de color verde intenso se tritura con 30 mL de MeOH acidificado con una gota de AcOH en un baño de ultrasonidos. El sólido verde en suspensión se filtra y se lava con abundante MeOH caliente y posteriormente con mezclas hexano/acetona (3:1), hexano/CHCl₃ (3:1) y hexano para **28a** y acetona caliente y hexano para **28b** y **28c** hasta que el disolvente de lavado resulta incoloro. Finalmente, el material oligo/polimérico se somete a purificación por SEC (biobeads®) empleando THF como fase móvil y recogiendo la fracción de mayor peso molecular (la mayoritaria y la primera en eluir en todos los casos). Se elimina el THF a presión reducida y el material polimérico obtenido se tritura en acetona caliente, se filtra y se seca a vacío obteniéndose 26 mg de **28a**, 42 mg para **28b** y 45 mg en el caso de **28c**, (32%, 52% y 55%, respectivamente basados en la ftalocianina **27** consumida).

28a

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 9.8-8.7 (m; 8H; PcH), 8.5-8.2 (m, 4H; PcH), 7.3-7.0 (s a, 4H; ArH), 6.9-6.4 (s a, 4H; Ar-CH₂=CH₂-Ar'), 4.4-3.6 (m, 6H; ArOCH₂), 2.3-0.5 (m, 72H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2964, 2870, 1695 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1614, 1489, 1394, 1340, 1286 $\nu_{\text{st}}(\text{P}=\text{O})$, 1259, 1219, 1138, 1097 $\nu_{\text{st}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1057, 976 $\nu_{\delta \text{ oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H } \textit{trans})$, 949, 922, 868, 841, 748, 694, 606, 534, 449.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm): 680, 614, 441 (h), 346.

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 5553 (tetramero), 5240, 5076-5064, 4772-4760, 4208-4194 (trímero), 3903-3892, 3728-3713, 3605-3598, 3439-3428, 3425-3407, 3340-3328, 3216-3208, 3127-3115, 2859-2847 (dímero), 2379-2367, 1987-1981, 1866-1859, 1777-1768, 1527-1517, 1510-1501 (monómero), 1403-1394, 1386-1379.

SEC (DMF, estándares de PS): *M_w* = 7211; *M_n* = 5132; PD = 1.405

DSC (ref. Al₂O₃): *T_c*, *T_m* no observables.

TGA (pérdida de masa): 382.23 °C (-49.20%), 477.25°C (-7.22%).

28b

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 9.7-8.5 (m, 8H; PcH), 8.5-8.0 (m, 4H; PcH), 7.9-7.3 (s a, 4H; ArH), 7.2-6.4 (s a, 4H; Ar-CH₂=CH₂-Ar'), 4.4-3.8 (m, 6H; ArOCH₂), 2.2-0.6 (m, 72H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2959, 2932, 2864, 1611, 1492, 1393, 1331, 1287, 1261, 1220, 1194, 1155, 1099, 1045, 978 $\nu_{\delta \text{ oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H } \textit{trans})$, 925, 831, 756, 702.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm): 674, 611, 461, 346.

SEC (THF, estándares de PS): *M_w* = 21823; *M_n* = 6365; PD = 3.429.

DSC (ref. Al₂O₃): *T_c*, *T_m* no observables.

TGA (pérdida de masa): 368.77°C (-40.05%), 476.58°C (-6.74%).

28c

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 9.7-8.5 (m, 8H; PcH), 8.5-8.0 (m, 4H; PcH), 7.9-7.3 (s a, 4H; ArH), 7.2-6.4 (s a, 4H; Ar-CH₂=CH₂-Ar'), 4.4-3.8 (m, 6H; ArOCH₂), 2.2-0.6 (m, 72H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2959, 2932, 2864, 1610, 1491, 1396, 1329, 1288, 1261, 1221, 1194, 1153, 1099 $\nu_{\text{st}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1045, 978 $\nu_{\delta \text{ oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H } \textit{trans})$, 924, 831, 756, 702, 534, 451.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm): 674, 610, 461, 346.

SEC (THF, estándares de PS): *M_w* = 32038; *M_n* = 11882; PD = 2.696

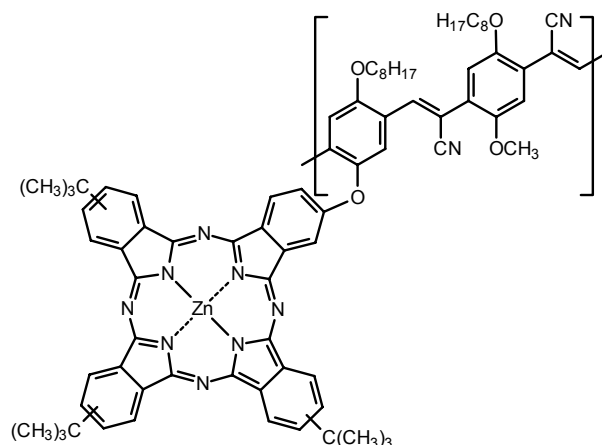
DSC (ref. Al₂O₃): *T_c*, *T_m* no observables.

TGA (pérdida de masa): 387.74°C (-32.64%), 466.70°C (-11.67%).

1.8.2.3. Síntesis de copolímeros vía reacción de Knoevenagel

1.8.2.3.1. Síntesis del copolímero 29

Poli[(5-(2-etilhexiloxi)-2-[9,16,23-tri-*tert*-butil-2-oxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosin-2-ilato(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II)]-4-(β-cianovinilen)fenileno)-*alt*-(5-(2-etilhexiloxi)-2-metoxi-4-(α-cianovinilen)fenileno)] (29)



Se disuelven (50 mg, 0.049 mmol) **27**, (16 mg, 0.051 mmol), 2,5-bis(cianometil)-4-metoxi-1-(2-etil)hexiloxibenceno (**26**) y *tert*-BuOK anhidro (9 mg, 0.080 mmol) en una mezcla formada por 6.0 mL de THF y 1.0 mL *tert*-BuOH, ambos anhidros. La disolución se calienta a 60°C y se añaden, de una sola vez, 15 µL de una disolución de hidróxido de tetrabutilamonio (0.015 mmol, 0.1 M en metanol), tornándose la disolución rápidamente de color verde intenso. La calefacción se mantiene durante 24 h. tras lo cual se añade de *tert*-BuOK anhidro (9 mg, 0.080 mmol) y 15 µL (0.015 mmol) más de la misma disolución de hidróxido de tetrabutilamonio. Se prolonga el tiempo de reacción durante 24 h. más, observándose la aparición de un precipitado verde intenso. La disolución se deja enfriar y los disolventes se evaporan a presión reducida. El residuo se tritura con 30 mL de MeOH acidificado con una gota de AcOH en un baño de ultrasonidos. La suspensión se filtra, se lava con abundante MeOH caliente hasta la desaparición de color en el MeOH de lavado y con 50 mL de mezclas hexona/acetona (3:1), hexano/CHCl₃ (3:1) y finalmente con hexano. El sólido verde se purifica por SEC (biobeads®) con THF como fase móvil, recogándose la fracción mayoritaria que eluye en primer lugar. De esta manera se obtienen 30 mg de **29** (47% basado en la ftalocianina de partida consumida).

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 10.25 (s a; CHO, Ar-CH=C(CN)-Ar'), 9.8-9.3 (m, 8H; Pch), 8.4-8.1 (m, 4H; Pch), 8.1-7.6 (s a, 2H; ArH), 7.4-6.7 (s a, 2H; ArH), 4.6-3.7 (m, 7H; ArOCH₂, ArOCH₃), 2.1-0.6 (m, 57H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2964, 2937, 2870, 2216 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1713 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1618, 1497, 1470, 1416, 1335, 1267, 1213, 1196, 1092, 1051, 835, 754, 700.

UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} (nm): 680, 610, 441 (h), 352.

EM (MALDI, ditanol), m/z : 2926, 2625-2614 (dímero), 2625-2656, 2355-2402, 1912-1905, 1688-1680, 1667-1657, 1654-1646, 1645-1636, 1629-1620, 1613-1605, 1380-1370, 1342-1330, 1329-1320 (monómero).

SEC (DMF, estándares de PS): $M_w = 8495$; $M_n = 5730$; PD = 1.482.

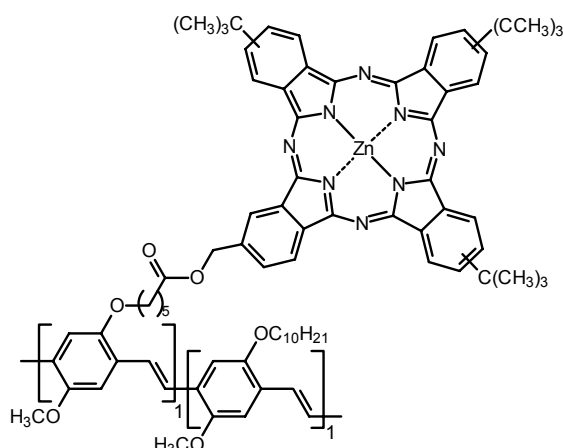
DSC (ref. Al_2O_3): T_c , T_m no observables.

TGA (pérdida de masa): 351.93°C (-25.75%), 472.60°C (-7.04%).

1.8.3. Copolimerización y Posterior Funcionalización con Ftalocianinas

1.8.3.1. Síntesis del Copolímero Funcionalizado con Ftalocianinas 31

Poli[(5-(metoxi)-2-[9,16,23-tri-*terc*-butil-2-(hexanoiloxi)metil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosin-2-ilato(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II)]-4-vinilfenileno)-*alt*-(5-(3,6-dimetil)octiloxi)-2-metoxi-4-vinilfenileno)] (31)



Una suspensión de copolímero precursor **30** (150 mg), hidroximetilftalocianina **17** (254 mg, 0.326 mmol) y DCC (76 mg, 0.382 mmol) en 100 mL de THF anhidro se sumerge en un baño de ultrasonidos durante 1 h. bajo atmósfera de argón. Se disminuye la temperatura de la reacción a 0 °C y se adiciona una disolución formada de DMAP (40 mg, 0.327 mmol) en 5 mL de THF muy lentamente. Se deja proseguir la reacción durante 3 h. a la misma temperatura y a temperatura ambiente durante 3 días. La mezcla se vierte sobre 200 mL de MeOH y se deja en agitación durante 30 min. Se filtra el precipitado formado y se lava con abundante MeOH caliente y acetona para eliminar el exceso de hidroximetilftalocianina **17**. La fracción soluble se extrae en un soxhlet empleando THF como disolvente durante 12 h, tras lo cual se elimina el disolvente a

presión reducida. El material polimérico obtenido se tritura con MeOH caliente y se filtra, obteniéndose un sólido laminar que se separa por SEC (Biobeads®) y THF como fase móvil. La fracción mayoritaria (primera en eluir) se separa y el THF se elimina a presión reducida, obteniéndose **31** 24 mg (13%) como un sólido laminar de color verde oscuro y brillo metálico.

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 9.8-9.3 (m, 8H; PcH), 8.5-8.3 (m, 4H; PcH), 8.0-7.5 (d, 4H; ArH), 7.5-7.0 (s a, 4H ArCH=CHAr'), 5.89 (s, 2H; PcCH₂OC(O)R), 4.32 (s a, 4H; OCH₂), 4.10 (s, 6H; OCH₃), 2.2-1.0 (m, 54H; CH₂, C(CH₃)₃).

¹³C-RMN (125 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 163.1 (PcCH₂OC(O)C), [153.9, 153.4 (Pc)], [146.8, 143.4 (Ar)], [130.0, 129.8, 129.3, 129.2, 128.9, 126.0, 125.5, 125.3, 124.5, 124.3 (Pc)], [112.3, 111.0, 110.5, 110.3 (Pc)] 70.8 (ArOCH₂), 70.2 (ArOCH₂), 69.6 (PcCH₂OC(O)), 57.6 (ArOCH₃), 57.1 (ArOCH₃), 41.5 (C(CH₃)₃), 39.6 (CH₂), 39.5 (CH₂), 38.8 (CH₂), 34.6 (PcCH₂C(O)OCH₂), 33.6 (CH₂), 32.8 (CH₂), 32.4 (CH₂), 30.1 (C(CH₃)₃), 28.2 (CH₂), 27.2 (CH₂), 24.3 (CH₂), 24.2 (CH₂), 21.5 (CH₃), 21.4 (CH₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2935, 2862, 1713 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1643, 1501, 1420, 1350, 1261, 1207 $\nu_{\text{st as}}(\text{C}-\text{O})$, 1099 $\nu_{\text{st s}}(\text{C}-\text{O})$, 1045, 964 $\nu_{\delta \text{ oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H trans})$, 868, 795, 702, 540, 471.

IR-TF (película, NaCl) ν (cm⁻¹): 2952, 2928, 2866, 1732 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1645, 1614, 1502, 1463, 1413, 1390, 1350, 1313, 1255, 1233, 1204 $\nu_{\text{st as}}(\text{C}-\text{O})$, 1153, 1090 $\nu_{\text{st s}}(\text{C}-\text{O})$, 1044, 969 $\nu_{\delta \text{ oop}}(\text{C}=\text{C}-\text{H trans})$, 922, 892, 860, 831, 805, 748, 694.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm): 672, 608, 503, 341.

SEC (THF, estándares de PS): Mw = 196684; Mn = 51266; PD = 3.837

DSC (ref. Al₂O₃): T_c , T_m no observables.

TGA (pérdida de masa): 130.84°C (-5.18%), 373.73°C (-57.62%).

Capítulo 2

Síntesis de Sistemas Multicomponente de tipo Dador-Aceptor Basados en Ftalocianinas

2.1. Introducción

2.2. Síntesis de una Tríada Ftalocianina-oligo(*p*-Fenilenvinileno)-[60]Fullereno

2.3. Síntesis de Tríadas Ftalocianina-Porfirina-[60]Fullereno y Péntadas Ftalocianina-(Porfirina-[60]Fullereno)₂

2.4. Estudios Fotofísicos Preliminares

2.5. Resumen y Conclusiones

2.6. Parte Experimental

2.1 Introducción

Díadas ftalocianina-[60]fullereno

Las ftalocianinas,¹ las porfirinas² y los oligómeros π -conjugados,³ ocupan una posición preferente dentro de las diferentes unidades moleculares fotoactivas que se utilizan en dispositivos para la transformación de energía luminosa, debido tanto a su habilidad para la captación de la energía solar, como a su capacidad, habitualmente, electrón-dadora en procesos de transferencia de electrónica y/o energía fotoinducida. Por otra parte, durante la última década, el alótropo de carbono fullereno-C₆₀ se ha convertido en un componente imprescindible en dispositivos fotovoltaicos⁴ y en sistemas dador/aceptor⁵ debido a las propiedades redox⁶ y estructurales,⁷ tan

- ¹ a) D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Georgakilas, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5811. b) J. L. Sessler, J. Jayawickramarajah, A. Gouloumis, T. Torres, D. M. Guldi, S. Maldonado, K. J. Stevenson, *Chem. Comm.* **2005**, 1892. c) B. Ballesteros, G. de la Torre, T. Torres, L. G. Hug, G. M. Aminur Rahman, D. M. Guldi, *Tetrahedron* **2006**, 62, 2097. d) A. Gouloumis, A. de la Escosura, P. Vázquez, T. Torres, D. M. Guldi, H. Neugebauer, C. Winder, M. Drees, N. S. Sariciftci, *Org. Lett.* **2006**, 8, 5187. e) Tesis Doctoral Maurizio Quintiliani, Universidad Autónoma de Madrid, **2007**. f) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Comm.* **2007**, 2000.
- ² a) M.-S. Choi, T. Yamazaki, I. Yamazaki, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 150. b) L. Sánchez, M. Sierra, N. Martín, A. J. Myles, T. J. Dale, Jr. J. Rebek, W. Seitz, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 463. c) A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, R. Chitta, S. Gadde, F. D'Souza, *Chem. Commun.*, **2006**, 4327. d) S. A. Vail, D. I. Schuster, D. M. Guldi, M. Isosomppi, N. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Palkar, L. Echegoyen, X. Chen, J. Z. H. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 1415. e) F. D'Souza, R. Chitta, S. Gadde, L. M. Rogers, P. A. Karr, M. E. Zandler, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, *Chem. Eur. J.* **2007**, 916. f) Y. Shibano, M. Sasaki, H. Tsuji, Y. Araki, O. Ito, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 356. g) K.-I. Yamanaka, M. Fujitsuka, Y. Araki, K. Tashiro, A. Sato, T. Yuzawa, T. Aida, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2007**, 11, 397.
- ³ a) Electronic Materials: The Oligomeric Approach (Eds.: K. Müllen, G. Wegner), Wiley-VCH, Weinheim, 1998. b) E. Peeters, P. A. van Hal, J. Knol, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10174. c) D. M. Guldi, A. Swartz, C. Luo, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10875. d) D. M. Guldi, C. Luo, A. Swartz, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, C. Brabec, N. S. Sariciftci, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 1141. e) N. Armaroli, G. Accorsi, Y. Rio, J.-F. Nirengarten, J.-F. Eckert, M. J. Gómez-Escalonilla, F. Langa, *Synthetic Metals* **2004**, 147, 19. f) F. Langa, M. J. Gómez-Escalonilla, J.-M. Rueff, T. M. Figueira-Duarte, J.-F. Nirengarten, V. Palermo, P. Samorì, Y. Rio, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 4405. g) C. Van der Pol, M. R. Bryce, M. Wielopolski, C. Atienza-Castellanos, D. M. Guldi, S. Filippone, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6662.
- ⁴ a) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2527. b) D. M. Guldi, M. Prato, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 695. c) C. A. Reed, R. D. Bolskar, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1075. g) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40. h) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 22. i) M. D. Meijer, G. P. M. van Klink, G. van Koten, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 141. j) D. M. Guldi, *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1069. k) H. Imahori, Y. Mori, Y. J. Matano, *Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 51. l) S. A. Baker, K. Sivula, D. F. Kavulak, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 2927.
- ⁵ a) T. Konishi, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron* **2005**, 61, 4881; y referencias allí citadas. b) C. Huang, N. Wang, Y. Li, C. Li, J. Li, H. Liu, D. Zhu, *Macromolecules*, **2006**, 39, 5319.

peculiares que exhibe. El fullereno- C_{60} presenta una baja energía de reorganización - importante en procesos fotofísicos- y una alta deslocalización electrónica tridimensional sobre su superficie esférica, como consecuencia de sus características estructurales.

Dentro de este marco, nuestro grupo de investigación¹ y otros⁸ han preparado una serie de sistemas de dos componentes o díadas formados por unidades de ftalocianina unidas a fullereno- C_{60} de manera covalente^{1a,b,f,g,i-l,8a} o a través de interacciones supramoleculares.^{1c-e,h,8b}

En el caso de las uniones covalentes, la corta separación a través del anillo de pirrolidina entre la unidad dadora y aceptora es causa de una fuerte comunicación electrónica entre ambos componentes en el estado fundamental, como ponen de manifiesto tanto el análisis electroquímico como el estudio por espectroscopía de absorción electrónica.

En el estado excitado, la excitación selectiva de la unidad de ftalocianina conduce generalmente, a una desactivación (*quenching*) de su emisión fluorescente como consecuencia de la presencia de la unidad de C_{60} , sin que éste presente ningún tipo de emisión. Este hecho se atribuye a una transferencia electrónica fotoinducida desde la ftalocianina al C_{60} , como se puede observar con la aparición en el espectro de absorción diferencial de bandas debidas a las especies catión radical $Pc^{+\bullet}$ y anión radical $C_{60}^{\bullet-}$. El análisis de la cinética de decaimiento de estas bandas de absorción en experimentos de absorción de los estados transitorios, ha determinado que el tiempo de vida media del estado con separación de carga sea del orden de varios nanosegundos (en THF) en todos los casos.

Mecanismos de la transferencia electrónica: papel del espaciador.

La naturaleza del espaciador tiene gran importancia en el diseño de estos sistemas, ya que controla la distancia, orientación y acoplamiento electrónico (V_{DA})

⁶ a) Q. Xie, E. Pérez-Cordero, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3978. b) F. Arias, Q. Xie, Y. Wu, Q. Lu, R. R. Wilson, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6388. c) L. Echegoyen, L. E. Echegoyen, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 593.

⁷ a) A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1994**. b) M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*; Academic Press: San Diego, **1996**. c) *Fullerenes: from Synthesis to Optoelectronic Properties* (Eds.: D. M. Guldi, N. Martín), Kluwer Academic Publishers, Dodrecht, **2002**.

⁸ T.G. Linssen, K. Durr, M. Hanack, A. Hirsch, *Chem. Commun.* 1995, 2056. l) L. Martín-Gomis, K. Ohkubo, F. Fernández-Lázaro, S. Fukuzumi, Á. Sastre-Santos, *Org. Lett* **2007**, *9*, 3441.

entre las entidades fotoactivas.⁹ Además, el espaciador rige el mecanismo a través del cual se produce la transferencia electrónica (ET).

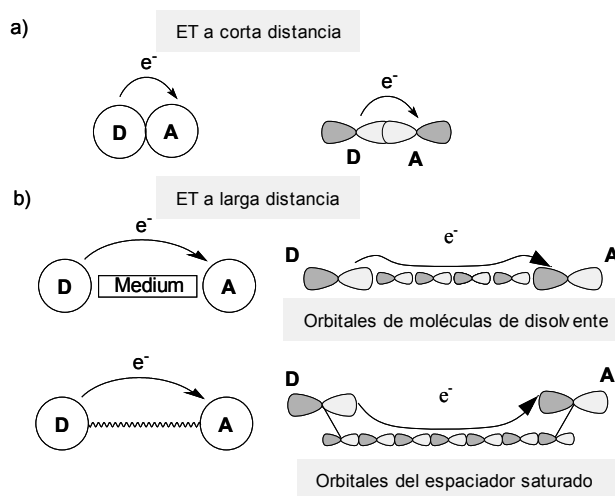


Figura 92. a) ET a corta distancia siguiendo un mecanismo “a través del espacio”. b) ET a larga distancia mediante un mecanismo “de superintercambio”.

Considerando el caso de dos cromóforos en contacto directo, se puede producir la ET a través de un proceso a corto alcance mediado por el solapamiento orbitalico entre ambas unidades (Figura 92a). Durante mucho tiempo este mecanismo denominado “a través del espacio” (*through-space mechanism*) ha sido el que principalmente se ha utilizado para explicar el proceso de ET. Sin embargo, en las últimas décadas diferentes resultados están apoyando otro tipo de ET a largo alcance, a través de un mecanismo denominado “de superintercambio” (*superexchange mechanism*). Este mecanismo implica también, al medio que separa o conecta ambas unidades dadora y aceptora, como un conector saturado, moléculas de disolvente, un conector formado por cadenas de ADN o un conector conjugado,¹⁰ que proporcionan orbitales (π , π^* , σ , σ^*) a través de los cuales se hace posible la migración del electrón entre los cromóforos una vez se ha producido la excitación (Figura 92b).¹¹

⁹ a) R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111. b) M. Bixon, J. Jortner, *Adv. Chem. Phys.* **1999**, 106, 35. c) M. N. Paddon-Row in *Stimulating Concepts in Chemistry* (Eds.: F. Vögtle, J. F. Stoddart, M. Shibasaki), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.

¹⁰ a) N. Robertson, C.A. McGowan, *Chem. Rev.* **2003**, 32, 96. b) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5340. c) S. A. Vail, P. J. Krawczuk, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, J. P. C. Tomé, M. A. Fazio, D. I. Schuster, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3375.

¹¹ a) M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan in *Modern Models of bonding and delocalization* (Eds.: J.F. Liebman, A. Greenberg), VCH Publishers, New York, **1988**, 115. b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1994**, 27, 18. c) M. N. Paddon-Row, *Adv. Phys. Org. Chem.* **2003**, 38, 1.

El tiempo de vida medio del estado con separación de carga de estos sistemas se incrementa, en general, con la longitud del conector. No obstante, la separación entre las unidades fotoactivas no se puede alargar indefinidamente, es bien conocido que la eficiencia del fenómeno de la transferencia electrónica disminuye exponencialmente con el incremento de la longitud del espaciador en función de un factor de atenuación β .^{12,14b} Este factor de atenuación depende de la estructura electrónica y de la arquitectura del sistema en conjunto,¹³ y relaciona la constante de la ET (K_{CS}) con la longitud del espaciador entre las unidades dadora y aceptora como una función de la estructura electrónica y la arquitectura del espaciador. Se ha demostrado que este mecanismo de ET se transforma en un transporte directo del electrón entre los cromóforos a partir de una elongación crítica en la longitud del puente conector. (Figura 93). Así, para conectores π -conjugados de pequeña extensión el mecanismo de superintercambio predomina pero cuando la longitud excede un valor crítico, el sistema adquiere un comportamiento de cable molecular (*molecular wire*).^{10c,14} Para que se produzca este cambio el espaciador debe cumplir una serie de requerimientos, siendo el más importante aquél en el que i) el nivel energético de la banda de conducción (BC) disminuye al incrementarse la longitud, de manera que se aproxime al último nivel energético ocupado (HOMO) de la unidad dadora,^{14b,15} otros requerimientos son ii) que el electrón se inyecte térmicamente, y iii) que presente la probabilidad de localizarse en el propio espaciador, esto es, el electrón no “salta” de forma coherente del dador al aceptor como en el mecanismo de superintercambio sino que lo utiliza como conducto o canal moviéndose a través de él como un defecto (polarón).

En síntesis los espaciadores que exhiben un comportamiento de “cable molecular” mejoran la comunicación entre los cromóforos¹⁶ y por este motivo se han

¹² El factor de atenuación (β) describe las propiedades electrónicas intrínsecas del espaciador y está relacionado con la dependencia en la distancia, de la constante de velocidad de la ET (K_{CS}), como se muestra en la ecuación: $K_{CS} = K_0 \exp(-\beta R_{DA})$, donde K_0 es un cofactor cinético y R_{DA} es la distancia centro a centro del sistema D-A.

¹³ a) F. Fungo, L. Otero, E. Durantini, W. J. Thompson, J. J. Silber, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, L. Sereno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 469. b) F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5340. c) S. A. Vail, J. P. C. Tomé, P. J. Krawczuk, A. Dourandin, V. Shafirovich, J. A. S. Cavaleiro, D. I. Schuster, *J. Phys. Org. Chem.* **2004**, 17, 814. d) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5577.

¹⁴ a) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537. b) W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, 396, 60. c) J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, 285, 2079. d) W. B. Davis, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7877. e) A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, 300, 1384. f) E. A. Weiss, M. J. Ahrens, L. E. Sinks, A. V. Gusev, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5577.

¹⁵ G. Pourtis, D. Beljonne, J. Cornil, M. A. Ratner, J. L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 396, 4436.

¹⁶ a) H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **1961**, 35, 508. b) P. F. Barbara, T. J. Meyer, J. Ratner, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 13148. c) N. Robertson, C. A. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 96.

venido incorporando en sistemas D/A conjugados para el diseño de materiales electrónicos moleculares.¹⁷ Ejemplos de estos materiales se encuentran en el campo de los conductores orgánicos,^{17h} células fotovoltaicas,^{17d} dispositivos electroluminiscentes^{17g}, en el área de la óptica no lineal^{17a,c} y de los transistores de efecto campo.^{17e,i}

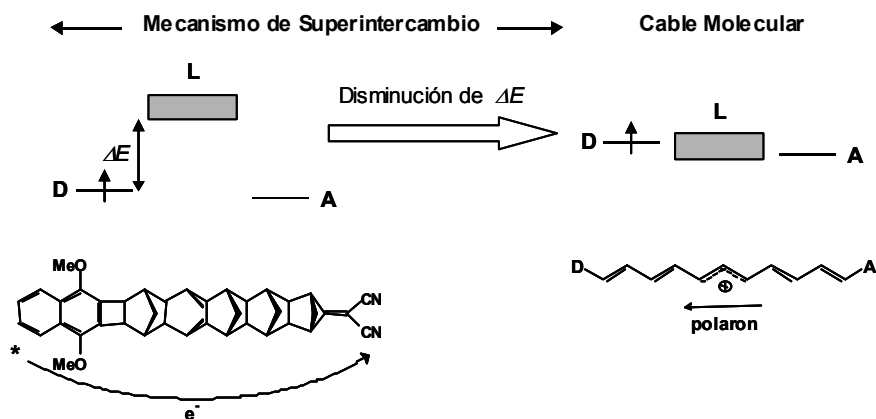


Figura 93. Ilustración esquemática de la diferencia entre el mecanismo de superintercambio y el comportamiento de cable molecular.

Transferencia electrónica en cascada. Sistemas multicomponente

En los sistemas binarios o díadas mostrados hasta ahora el proceso de la transferencia electrónica transcurre con la misma rapidez que la retro-transferencia electrónica (*back-electron transfer*, BET). En la fotosíntesis natural los procesos de recombinación de carga se retardan, adecuando tanto la elección de las entidades dadoras,ceptoras y el tipo de espaciador, como manteniendo cada uno de los componentes el par radical generado aislado, de manera adecuada, en la distancia. Del mismo modo que en los sistemas naturales, en los sistemas artificiales existe la posibilidad de incrementar el tiempo de separación de carga una vez obtenido el par iónico, situando las unidades dadoras yceptoras en forma de un gradiente electrónico (o redox) secuencial. Así, cuando se excita uno de los cromóforos seleccionado entre dos unidades, se genera el estado con separación de carga; el proceso puede seguir produciéndose internamente con una tercera unidad fotoactiva dentro del sistema. Esta

¹⁷ a) R. A. Hann, D. Bloor, *Organic Materials for Nonlinear Optics*, Royal Society of Chemistry, London, **1989**. b) J. M. Tour, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 537. c) C. Rubeck, *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, pp 449-478. d) R. E. Martín, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1350. e) U. Mitschke, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.* **2000**, 10, 1471. f) H. Nakanishi, N. Sumi, S. Ueno, K. Takimiya, Y. Aso, T. Otsubo, K. Komaguchi, M. Shiotani, N. Ohta, *Synth. Met.* **2001**, 119, 413. g) C. D. Dimitrakopoulos, P. R. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, 14, 99.

tercera unidad debe cumplir con respecto a la unidad con la que acepta o la unidad que da un electrón, los requerimientos expresados para la transferencia electrónica básica. El proceso puede continuar con una cuarta unidad, siempre y cuando en el diseño del sistema se hayan empleado las unidades adecuadas y dispuestas en el orden secuencial conveniente. Una vez se ha conseguido la separación máxima del catión y anión radical entre las unidades más alejadas, la recombinación (BET) se produce de manera inversa, o a través del espacio intra y/o intramolecularmente.

Hasta la fecha se han sintetizado moléculas que incluyen tres,¹⁸ cuatro,¹⁹ y seis²⁰ o más unidades foto y electroactivas diferentes.

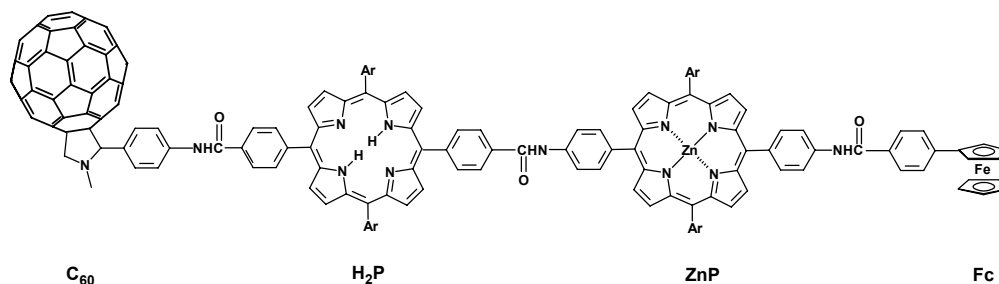


Figura 94. Tétrada lineal que presenta procesos de transferencia electrónica secuencial entre cuatro unidades.

En las Figuras 94 y 95 se han recogido ejemplos representativos. En el caso de la tétrada lineal (Figura 94), tras la fotoexcitación de la base porfirínica libre (H_2P) se produce una transferencia electrónica ultrarrápida a la unidad de fullereno- C_{60} . El primer par radical generado $H_2P^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$ evoluciona mediante dos procesos de transferencia de carga consecutivos, a través de la unidad de porfirina metalada (ZnP), para finalmente generar el par iónico $Fc^{\bullet+}-C_{60}^{\bullet-}$ con un tiempo de separación de carga de 0.38 ns.^{18b}

¹⁸ a) C. Luo, D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Sakata, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6535. b) S. Fukuzumi, H. Imahori, M. E. El-Khouly, M. Fujitsuka, O. Ito, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2571. c) L. Sánchez, I. Pérez, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2457. d) S. D. Straight, J. Andreasson, G. Kodis, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2717. e) G. de la Torre, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1267.

¹⁹ a) R. K. Lammi, A. Ambrose, T. Balasubramanian, R. W. Wagner, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7579. b) H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6617. c) J. Springer, G. Kodis, L. de la Garza, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3567. d) D. M. Guldi, H. Imahori, K. Tamaki, Y. Kashiwagi, H. Yamada, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 541.

²⁰ D. Kuciauskas, P. A. Liddell, S. Lin, T. E. Johnson, S. J. Weghorn, J. S. Lindsey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8604.

El segundo ejemplo consiste en una tríada lineal formada por unidades de porfirina metalada (ZnP) y fullereno C_{60} conectadas a través de un conector largo y conjugado de oligo(*p*-fenilenvinileno) (oPPV) de diferente longitud (tres y cinco unidades) (*Figura 94*). En este caso, la excitación tanto de la unidad de oPPV como la de ZnP, conduce a una desactivación (*quenching*) de la emisión fluorescente sin que se produzca emisión de la unidad de fullereno. La transferencia y la retro-transferencia electrónica ocurren sin embargo, más rápidamente que en díadas ZnP- C_{60} directamente conectadas, a consecuencia del fuerte acoplamiento entre ambas unidades. Este fuerte acoplamiento ($V = 2.0 \text{ cm}^{-1}$) es consecuencia del comportamiento de cable molecular del conector de oPPV que muestra un $\beta = 0.03$, produciendo un fenómeno de transferencia de carga dependiente débilmente de la distancia.^{18e}

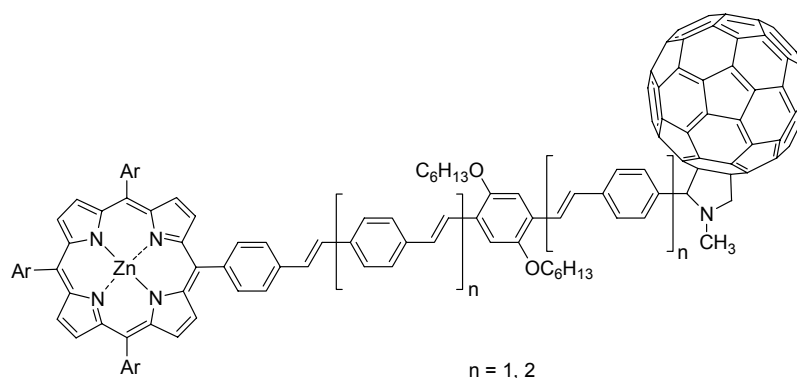


Figura 95. Sistema ZnP-oPPV- C_{60} cuya unidad central exhibe el comportamiento de cable molecular.

Con esta clase de diseños se obtienen moléculas capaces de generar cargas a largas distancias con alta movilidad, con las que conformar la capa activa en células fotovoltaicas. Estas células al estar constituidas por un único material evitan los inconvenientes existentes en las heterouniones masivas de mezclas binarias de moléculasceptoras y dadoras. Una ventaja adicional al utilizar moléculas discretas es que cumplen los criterios requeridos para los materiales fotovoltaicos de forma similar a los materiales doble cable, con la diferencia de que están formados por moléculas concretas y definidas más fáciles de estudiar, caracterizar y modificar que el promedio de tamaños que componen las cadenas de un material polimérico, que presentan una estructura no del todo conocida y son portadores de una distribución de defectos diversa. El mayor problema que presentan estos derivados a la hora de conformar un dispositivo fotovoltaico es la capacidad de conducción de las cargas, es decir la movilidad, hacia los electrodos una vez se ha generado el estado con separación de carga.

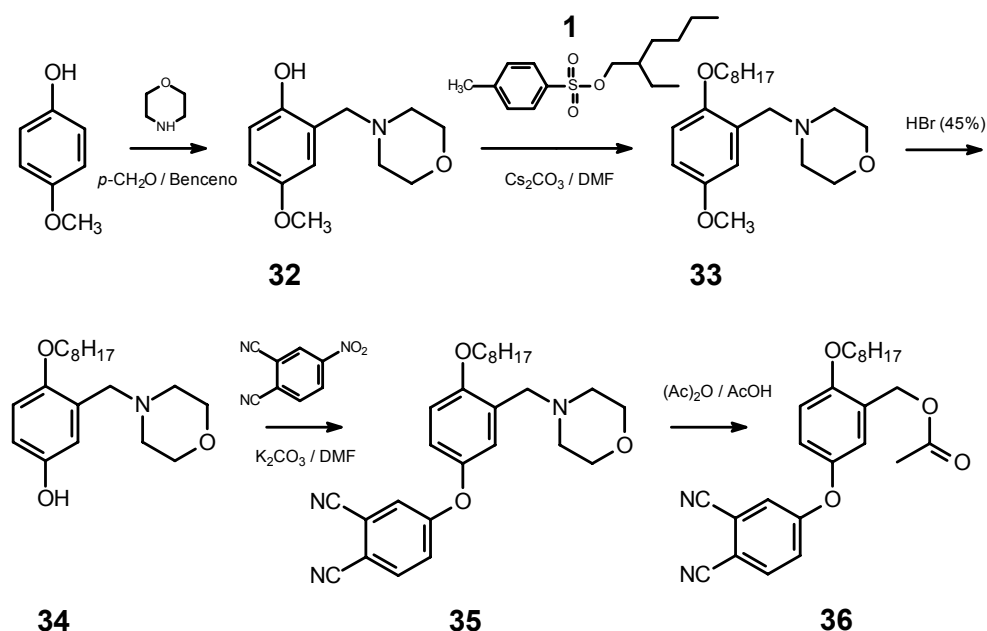
2.2. Síntesis de una tríada ftalocianina-oPPV-[60]fullereno

2.2.1. Síntesis de ftalocianinas asimétricas convenientemente sustituidas

2.2.1.1 Síntesis de ftalonitrilos

Las ftalocianinas asimétricas precursoras de estos sistemas multicomponente se prepararon por ciclotetramerización de ftalonitrilos adecuadamente sustituidos.

Para la obtención del ftalonitrilo precursor 4-(3-(metilacetoxi)-4-(2-etilhexiloxi)ftalonitrilo (**36**) se siguió la ruta sintética mostrada a continuación (*Esquema 27*).



Esquema 27. Síntesis de 4-(3-(metilacetoxi)-4-(2-etilhexiloxi)ftalonitrilo (36).

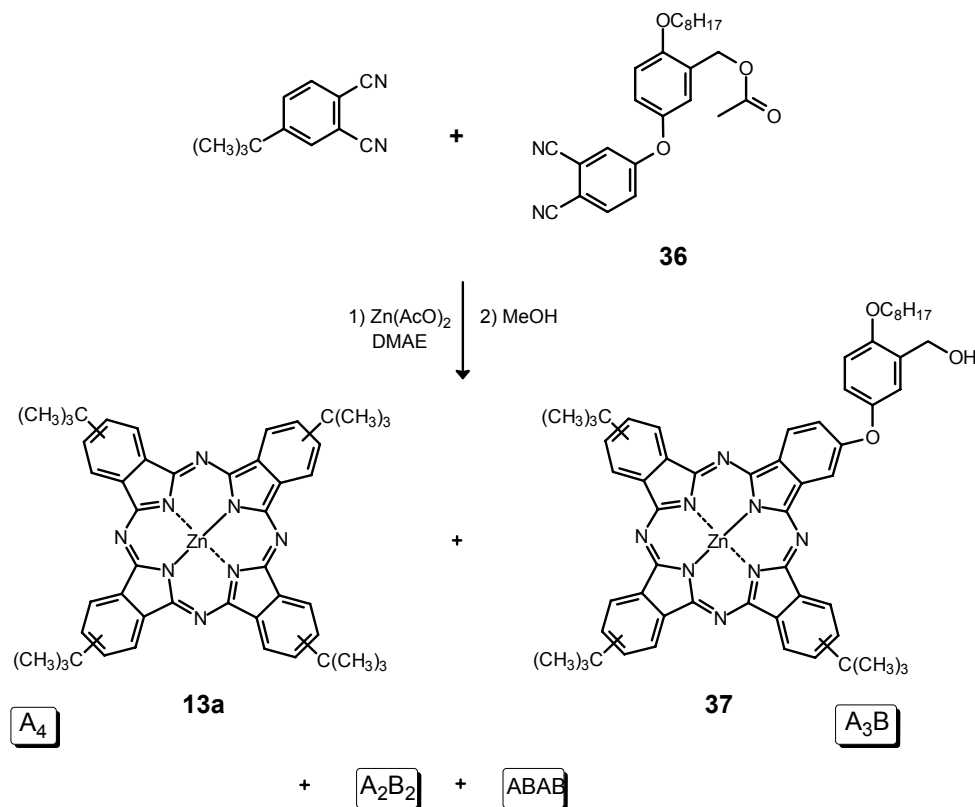
El derivado fenólico **32** se obtuvo a partir de anisol por sustitución electrófila aromática con *para*-formaldehído y morfolina en condiciones de destilación azeotrópica. El compuesto **32** se transformó en **33** por reacción de O-alquilación con el sulfonato **1** en presencia de Cs₂CO₃. Posteriormente, la desmetilación de **33** en medio ácido (HBr, 45%) condujo al derivado fenólico **34**. Las condiciones de reacción fueron optimizadas

a 4h. de reacción y 90 °C de temperatura, temperaturas más elevadas o tiempos de reacción más prolongados condujeron siempre a la doble reacción retro-Williamson con salida de la cadena alquílica introducida en el segundo paso. El ftalonitrilo **35** se preparó por *ipsosustitución* de **34** sobre 4-nitroftalonitrilo y K₂CO₃ como base, sin que la sustitución de ésta por Cs₂CO₃ incrementase el rendimiento. Finalmente el intercambio del grupo morfolino por un grupo acetoxilo empleando una mezcla de ácido acético y anhídrido acético condujo a 4-(3-(metilacetoxi)-4-(2-etilhexiloxi))fenoxiftalonitrilo (**36**), con un rendimiento global del 42%.

Todos estos precursores se caracterizaron por ¹H-RMN, ¹³C-RMN, IR-TF y EM (FAB).

2.2.1.2 Síntesis de ftalocianinas

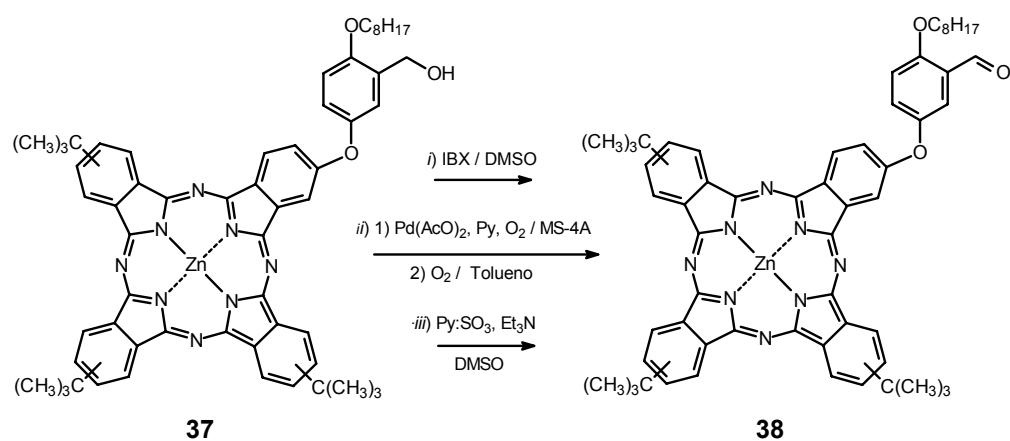
La síntesis de metaloftalocianinas asimétricamente sustituidas se realizó mediante ciclotetramerización de ftalonitrilos precursores adecuados en proporciones estadísticas (generalmente 1:3 ó 1:4) en presencia de Zn(AcO)₂ en ligero exceso y a reflujo de DMAE. La mezcla estadística obtenida, se separó por cromatografía en columna eluyendo cada compuesto como una mezcla de regioisómeros que posteriormente, y en los casos necesarios se transformaron en las ftalocianinas precursoras de la tríada objetivo de este capítulo. Así mismo, estas ftalocianinas y la tríada final se purificaron por cromatografía en columna, eluyendo como mezcla de regioisómeros.



Esquema 28. Síntesis de la ftalocianina **37**.

La ftalocianina **37** se preparó a partir del ftalonitrilo **36** y 4-*t*-butilftalonitrilo (*Esquema 28*) en proporciones relativas 1:4, a reflujo de DMAE y empleando Zn(AcO)₂ como sal metálica. A continuación la mezcla de reacción se sometió a una metanólisis, y finalmente se separaron sus componentes por cromatografía en columna [SiO₂ y hexano/dioxano (3:1)]. El derivado ftalocianínico **37** se obtuvo como una mezcla de regioisómeros y un rendimiento del 44%.

La oxidación del grupo hidroxilo de **37** permitió la preparación de la formilftalocianina **38**. Se utilizaron tres métodos (*Esquema 29*) *i*) IBX (1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido) en DMSO (derivado de yodo hipervalente) *ii*) con O₂ y un complejo de paladio (formado *in situ* a partir de Pd(AcO)₂ y piridina) en tolueno, en las mismas que para el caso de **27** (pág 103-104, Capítulo 1) y *iii*) una oxidación de tipo Swern empleando Py:SO₃ y Et₃N en DMSO. Todas estas reacciones condujeron al producto **38**, con rendimientos de 74, 75 y 50% para *i*), *ii*) *iii*), respectivamente, siendo el primero de ellos el de menor complejidad y tiempo de reacción más corto.



Esquema 29. Métodos de oxidación empleados en la síntesis de la ftalocianina **38**.

Todos las ftalocianinas se caracterizaron por ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, UV-Vis. IR-TF, EM (MALDI-TOF) y análisis elemental.

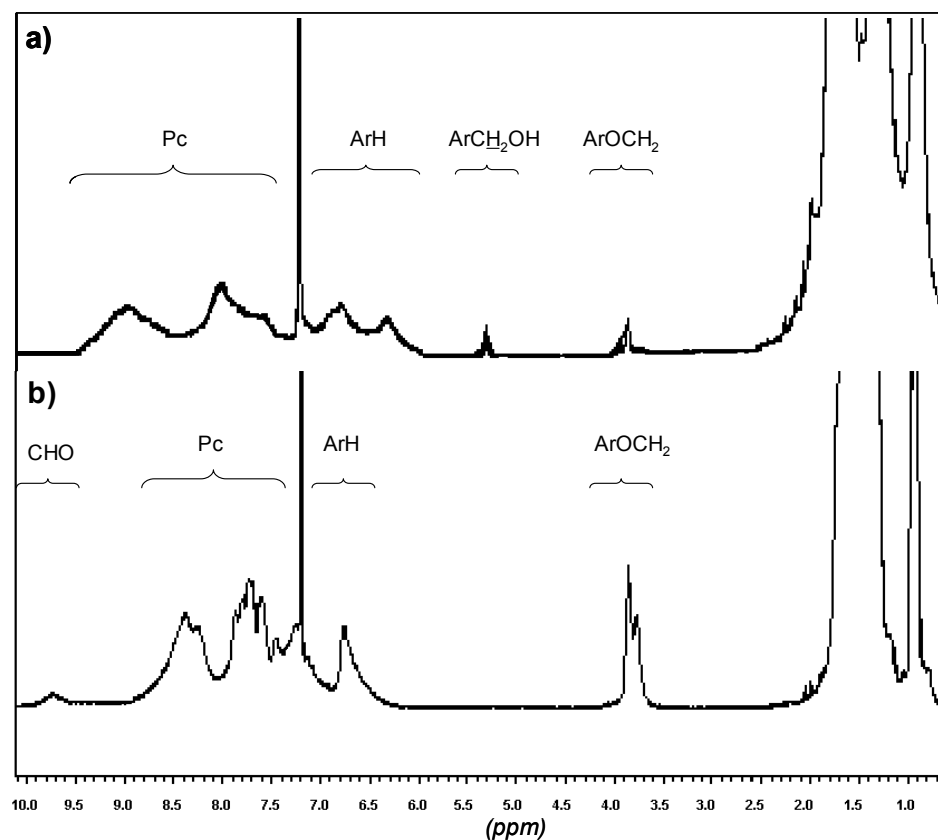


Figura 96. Espectros de ^1H -RMN de los derivados **37** (a) y **38** (b).

En el espectro de ^1H -RMN (Figura 96) se observan las señales debidas al macrociclo de ftalocianina junto a las del anillo aromático, entre 9.2 y 6.0 ppm para ambos derivados, **37** y **38**. El hidroxiderivado **37** presenta la señal del metileno unido al grupo hidroxilo a 5.3 ppm, que desaparece en **38** obteniéndose una señal más ensanchada a 9.8 ppm correspondiente al hidrógeno del grupo formilo. En ambos casos, el grupo metileno unido al oxígeno de éter aparece a 3.8 ppm y el resto de las señales debidas a la y grupos *terc*butilo del anillo ftalocianínico entre 2.0 y 0.7 ppm.

El espectro de UV-Vis. no muestra apenas variación al pasar de **37** a **38**, presentando las bandas típicas a 674, 607, y 348 nm para **37** y 673, 608, 350 nm para **38**. (Figura 97).

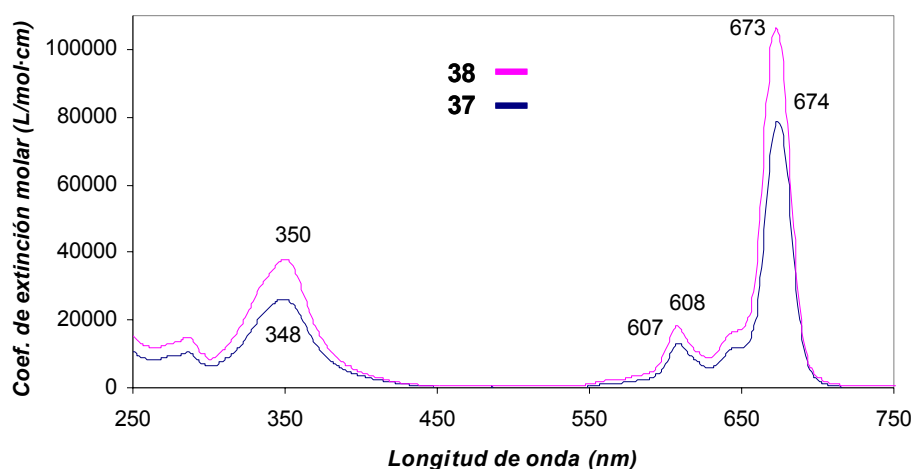


Figura 97. Espectros de absorción UV-Vis de las ftalocianinas **37** (azul) y **38** (rosa) en THF.

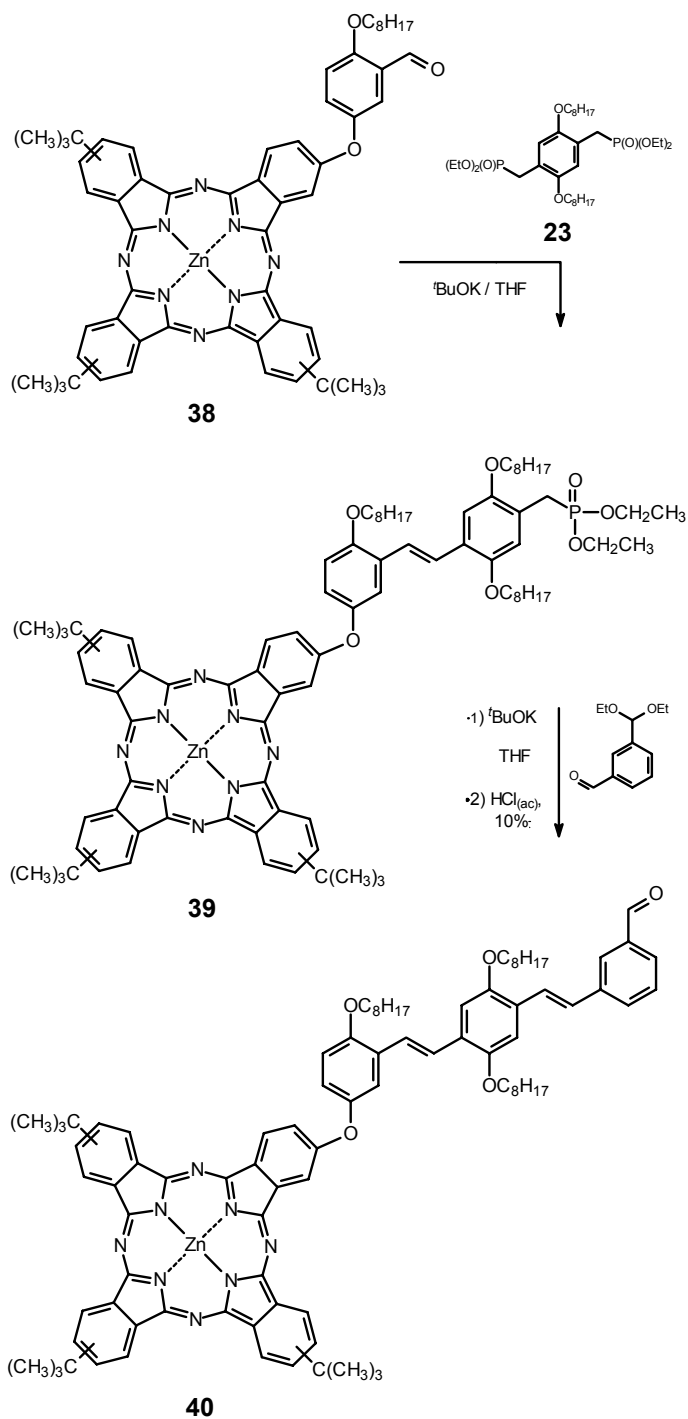
En el espectro de IR-TF la banda de vibración longitudinal del grupo carbonilo aparece a 1688 cm^{-1} .

La espectrometría de masas presentará unas distribuciones de picos a los m/z esperados, sin embargo las intensidades de pico no son coincidentes con lo previsto para este tipo de compuestos, debido a que **37** y **38** ionizan como una mezcla de $[\text{M}]^+$ y $[\text{M}+\text{H}]^+$.

2.2.2. Síntesis de la tríada Pc-oPPV-C₆₀

Para la preparación de la tríada asimétrica Pc-oPPV-C₆₀ **42** se siguió una estrategia por pasos. En primer lugar se sintetizó el derivado ftalocianínico **39** mediante una única reacción de olefinación del compuesto **38** con el bifosfonato **23** sintetizado previamente (pág. 102-103, Capítulo 1) en presencia de un exceso de *tert*-BuOK como base. En este caso se emplearon condiciones más suaves que las utilizadas en la síntesis de los derivados poliméricos del Capítulo 1. De este modo se obtuvo la ftalocianina **39**, portadora de un solo grupo fosfonato (*Esquema 30, primera etapa*). El producto de reacción fue separado por cromatografía en columna [SiO₂ empleando como eluyente hexano/dioxano (3:1)] eluyendo en primer lugar con un rendimiento del 42%.

La ftalocianina **39** se hizo reaccionar posteriormente con 3-dietoximetilbenzaldehído utilizando las mismas condiciones de reacción de olefinación anteriores, aunque el tiempo de reacción necesario fue mucho menor. Tras la desprotección del acetal con una disolución acuosa de HCl, (0.1M), seguido de purificación cromatográfica [SiO₂ y hexano/dioxano (3:1)] se obtuvo la tríada Pc-oPPV **40** portadora de un grupo formilo, con un rendimiento del 49% (*Esquema 31, segunda etapa*).

Esquema 30. Síntesis de las ftalocianina **30**.

La síntesis de la tríada Pc-oPPV-C₆₀ se basó en una cicloadición 1,3-dipolar utilizando como reactivos la díada **40**, fullereno-C₆₀ y *N*-octilglicina (**41**).

Este tipo de reacción transcurre a través de un intermedio de tipo iluro de azometino, que se genera *in situ* por descarboxilación del producto de condensación de un aminoácido con un grupo aldehído, que reacciona posteriormente con uno de los anillos hexagonales de la molécula de C₆₀-fullereno por cicloadición 1,3-dipolar generando derivados de fullereno funcionalizados. Las cicloadiciones entre iluros de azometino y fullerenos se conocen como reacción de Prato²¹ en su versión más sencilla, cuando se emplea *N*-metilglicina, formaldehído y C₆₀. a reflujo de tolueno dando lugar a la formación de *N*-metil[60]fulleropirrolidina (Figura 98).

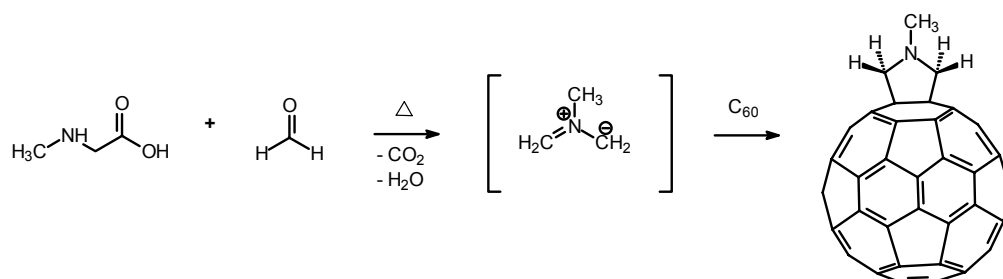


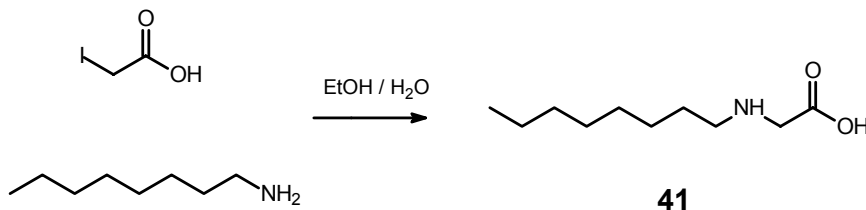
Figura 98. Síntesis de *N*-metil[60]fulleropirrolidina por reacción de Prato.

El iluro generado reacciona específicamente con los dobles enlaces que conforman los polígonos de geometría hexagonal de la molécula de fullereno. Durante el transcurso de la reacción y a pesar del exceso de [60]fullereno que habitualmente se emplea con respecto al formil derivado, pueden ocurrir múltiples cicloadiciones sobre el mismo sustrato al incrementarse la solubilidad del producto a medida que se funcionaliza. Lo más habitual es que ocurran dos o incluso tres cicloadiciones sobre una misma molécula de fullereno dando lugar a la formación de bis y trisaductos, respectivamente. Estos aductos son además mezclas complejas de isómeros, por ejemplo, la doble cicloadición sobre una misma molécula de fullereno puede generar la formación de hasta 8 posibles isómeros, mientras que la triple cicloadición puede producir hasta 46 isómeros.^{7a} Sin embargo, factores estéricos, electrónicos y de simetría reducen el número de posibles isómeros.

²¹ M. Maggini, G. Scorrano, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9798. b) M. Prato, M. Maggini, *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 519.

2.2.2.1. Síntesis del aminoácido precursor

La síntesis del aminoácido derivado de glicina **41** se abordó a partir de ácido yodoacético y *N*-octilamina (*Esquema 31*) con un rendimiento del 75%, siguiendo el procedimiento descrito.²²

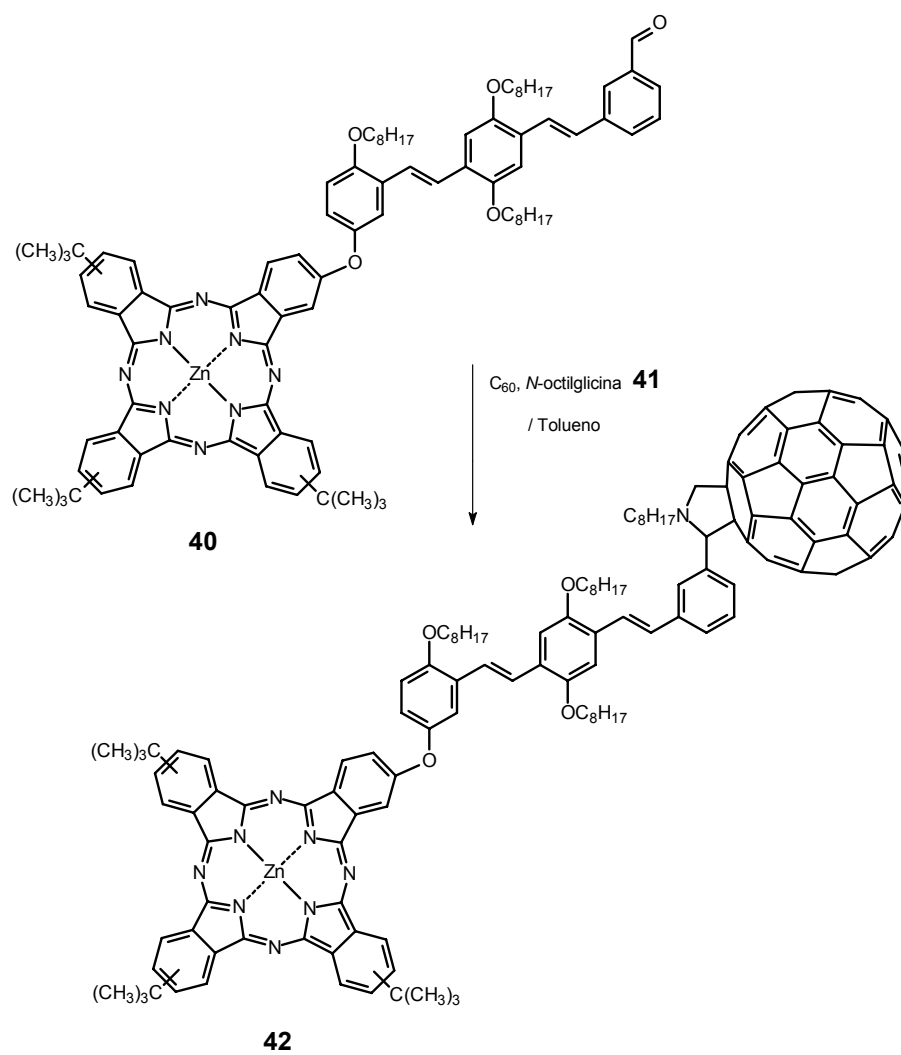


Esquema 31. Síntesis de N-octilglicina (41).

2.2.2.2. Síntesis de la tríada Pc-oPPV-C_{60}

La reacción entre el iluro de azometino generado a partir de la díada **40** y el aminoácido **41**, con la molécula de fullereno C_{60} condujo a la tríada Pc-oPPV-C_{60} **42** (*Esquema 32*), con un rendimiento del 29% tras su purificación cromatográfica (SiO_2) en un gradiente de polaridad tolueno/AcOEt. El producto eluye en segundo lugar tras el exceso de C_{60} , mientras que en tercer lugar y de forma minoritaria, eluye el producto de doble cicloadición.

²² J. Li, H. Grennberg, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 3869.



Esquema 32. Síntesis de la tríada mixta Pc-oPPV-C₆₀ **42**.

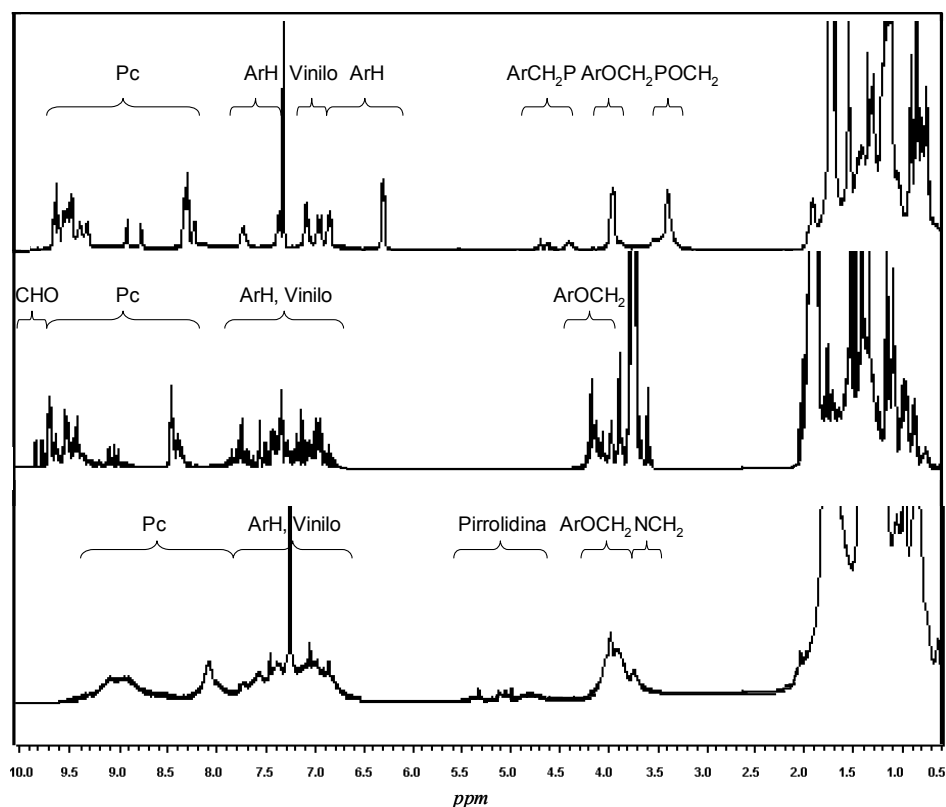


Figura 99. Espectros de ^1H -RMN de los derivados **39** en CDCl_3 (a), **40** en THF-d_8 (b) y **42** en CDCl_3 (c).

En la Figura 99 están representados los espectros de ^1H -RMN de los compuestos **39**, **40** y **42**. Las señales de los protones de la ftalocinina, junto con la señales de los grupos fenilo y grupos vinilo centrales se observan entre 9.7 y 6.3 ppm. También se pueden apreciar las señales de los grupos metileno unidos a oxígeno de éter sobre 4.2-3.7 ppm y las señales alquílicas en el intervalo 2.2 y 0.8 ppm. En el caso del compuesto **39** se pueden distinguir además las señales de los hidrógenos vinílicos a 6.90 y 6.80 ppm con una J_{trans} de 16.7 Hz; por otra parte, los protones del grupo metileno unido al átomo de oxígeno del grupo fosfonato se observan entre 3.4 y 3.2 ppm, y la señal del grupo metileno entre el fenilo y el grupo fosfonato a 4.6-4.3 ppm. El derivado **40**, sin embargo no presenta estas señales y sí la debida al hidrógeno del grupo formilo a 9.6 ppm. La tríada **42** presenta también las señales debidas al anillo de pirrolidina en forma de multipletes entre 5.5 y 4.6 ppm.

La confirmación de la obtención del derivado **39** la proporcionó el espectro de ^{31}P -RMN, en el que se observa la presencia del átomo de fósforo en forma de dos

señales bien definidas a 25.99 y 26.03 ppm, como consecuencia de la mezcla de regioisómeros.

El espectro de UV-Vis. (Figura 100) del compuesto **39** muestra las absorciones características a 680, 614 y 349 nm, sin cambios apreciables respecto del precursor ftalocianínico **38**. Sin embargo, el formil derivado **40** presenta una banda de absorción a 406 nm, como un hombro ancho de la banda Soret atribuida a la banda de transición $\pi-\pi^*$ del conector oPPV. Por otra parte, **42** exhibe las bandas de absorción típicas a 681, 614 y 330 nm junto a otra banda de gran intensidad a 259 nm, correspondiente a transiciones electrónicas de la unidad de [60]fullereno, ello hace incrementar la intensidad de la banda de absorción Soret de la ftalocianina. La banda debida al fragmento oPPV, aparece en este caso en forma de hombro de menor intensidad, posiblemente debido a la pérdida de extensión de conjugación electrónica con respecto al formilo precursor **40**.

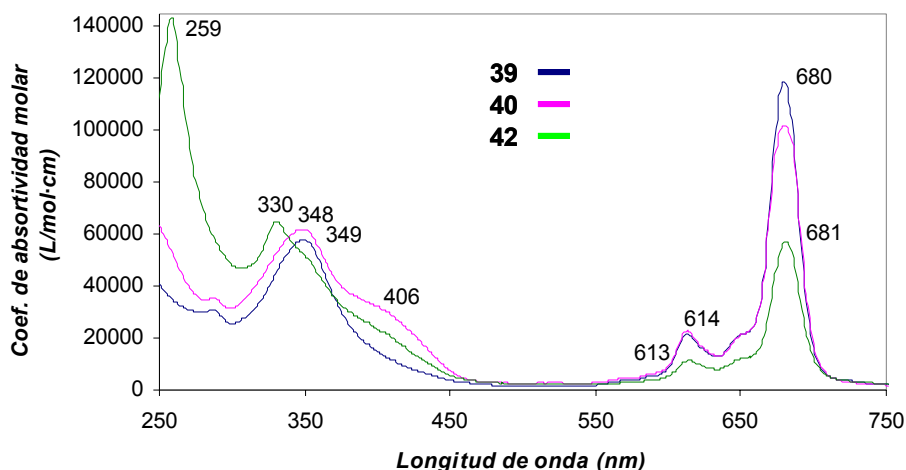


Figura 100. Espectro de absorción UV-Vis. de los precursores **39** (azul), **40** (rosa) y la tríada Pc-oPPV- C_{60} **42** en THF.

Los espectros de IR-TF de los compuestos **39**, **40** y **42** presentan una banda de vibración fuera del plano C=C-H a 984, 976 y 980 cm^{-1} respectivamente, indicativa de dobles enlaces de isomería *E*. Para **39** además se observa la banda de vibración longitudinal asimétrica P=O a 1245 cm^{-1} de forma muy intensa.

Finalmente, la espectrometría de masas permite observar los picos de los patrones de distribución isotópica para **39**, **40** y **42** a m/z 1473-1481, 1453-1461 y 2298-2308, respectivamente con intensidades que prácticamente solapan con las intensidades teóricas. El precursor **39** presenta de forma adicional fragmentos a m/z =

992-1000 atribuibles a pérdidas del grupo fosfonato y las cadenas alifáticas laterales. Hecho que no sucede en el caso de los otros dos compuestos. La tríada mixta **42** sí muestra la pérdida de C_{60} -fullereno con un pico a $m/z = 1578-1586$ correspondiente al fragmento de la tríada sin la unidad de fullereno. Los datos de masa exacta resultan en picos monoisotópicos que se corresponden con los calculados.

2.2.3 Síntesis de la modelos de referencia Pc-oPPV-Pc y Pc-C_{60}

Adicionalmente, y para profundizar en el estudio de las propiedades fotofísicas de la tríada Pc-oPPV-C_{60} **42** se han preparado dos compuestos de referencia **43** y **47** (Figura 100). Con el modelo **43** (Pc-oPPV-Pc) se pretende hacer un estudio comparativo de los procesos fotofísicos con la tríada **42** (Pc-oPPV-C_{60}), determinando los efectos que ejerce el cambio de las subunidades (C_{60} por Pc) en lo que se refiere a la transferencia electrónica o de energía y a la detección de las especies intermedias de estos procesos. Adicionalmente, se ha preparado el compuesto de referencia **47** para estudiar el efecto que puede ejercer en el mecanismo de separación de cargas del proceso fotofísico, el conector de oPPV y la separación que proporciona entre las unidades dadora y aceptora, y su posible comportamiento como “cable molecular”.

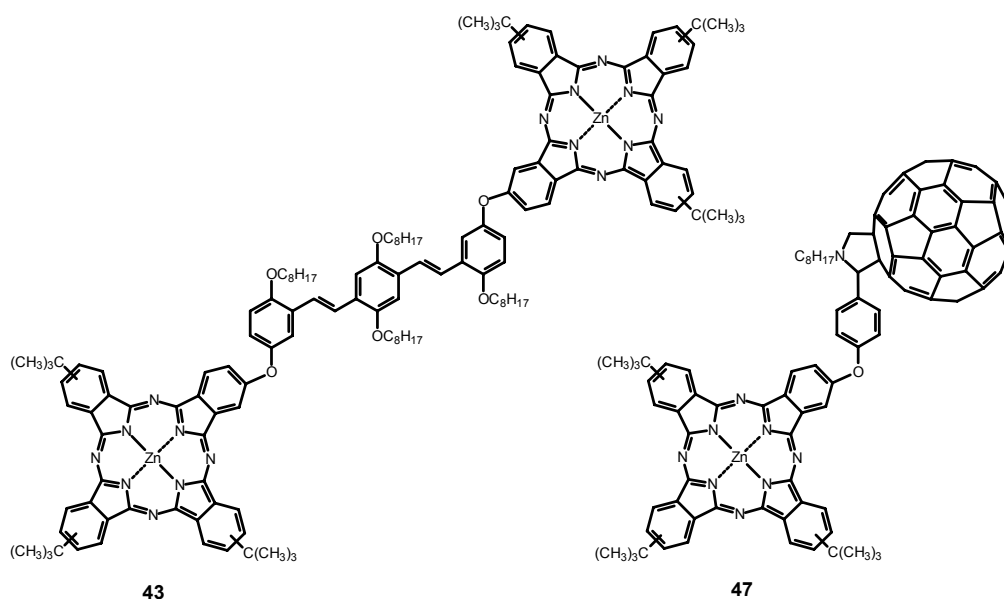
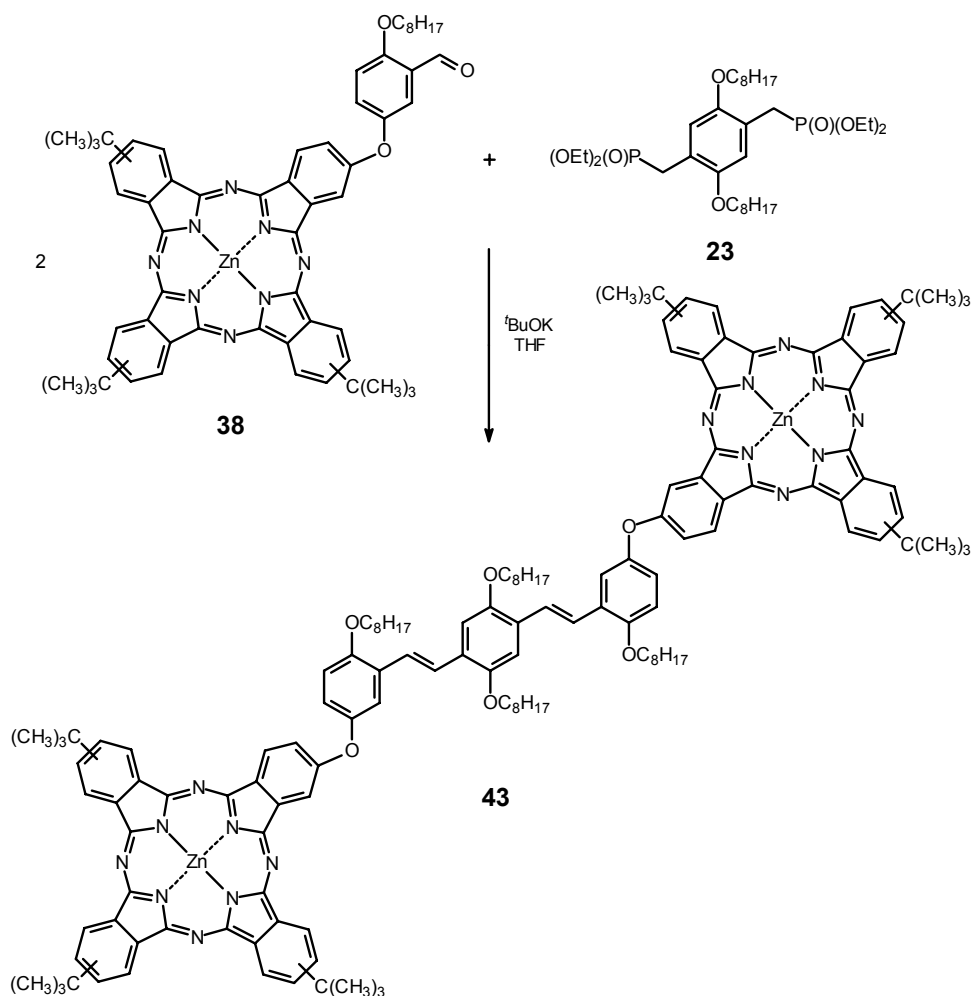


Figura 100. Compuestos de referencia para el estudio fotofísico: tríada Pc-oPPV-Pc **43** y tríada Pc-C_{60} **47**.



Esquema 33. Síntesis de la tríada simétrica Pc-oPPV-Pc **43**.

La tríada simétrica **43** se preparó mediante doble reacción de olefinación de tipo Wadsworth-Horner-Emmons entre la formilftalocianina **38** y el bifosfonato **23** sintetizado previamente (pág. 103-104, Capítulo 1) con *tert*-BuOK en ligero exceso como base (Esquema 33). De la mezcla de reacción se separó la tríada simétrica **43** por cromatografía en columna [SiO_2 , hexano/dioxano (3:1)] como producto mayoritario (78%).

El espectro de ^1H -RMN de **43** muestra todas las señales ensanchadas como consecuencia de la agregación y de la mezcla de regioisómeros (por parte de los dos fragmentos ftalocianínicos). En dicho espectro se puede observar que las señales debidas a los dos anillos de ftalocianina, los tres grupos fenilo centrales y los dos grupos vinilo aparecen en el intervalo 9.8-6.0 ppm. Por otra parte, las señales

correspondientes a los grupos metileno unidos a oxígeno de éter lo hacen a 4.5-3.8 ppm, y las debidas a las cadenas alquílicas y grupos *terc*butilo entre 2.2-0.8 ppm.

El espectro de UV-Vis (*Figura 101*) presenta gran analogía con el espectro que se observó para su precursor **38**, con absorciones a 675, 612 y 348 nm. Sin embargo, no se aprecia ninguna banda de pequeña intensidad entre 350-450 nm en forma de hombro de la banda B, que sería atribuible a transiciones π - π^* del conector conjugado de oPPV que une ambas unidades de ftalocianina. Por el contrario, sí se observa el ensanchamiento de la banda Q junto con a un desplazamiento hacia el rojo debido a la elevada tendencia a la agregación que presenta.

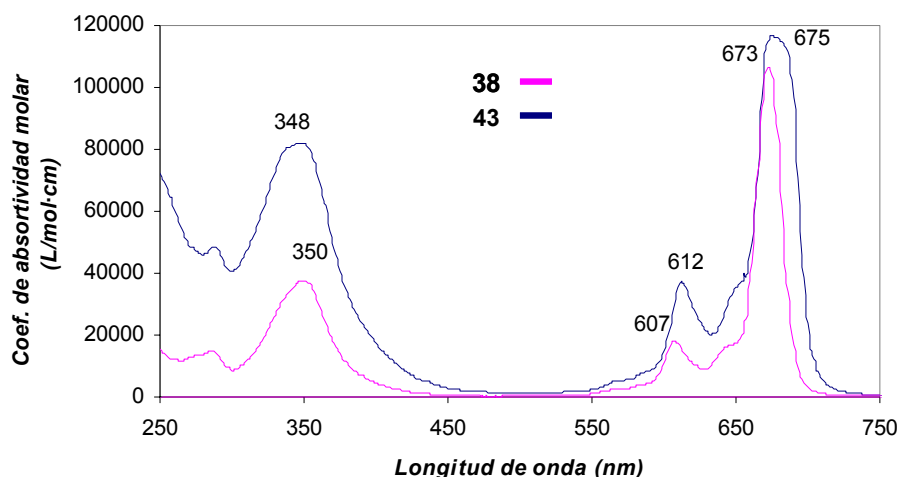


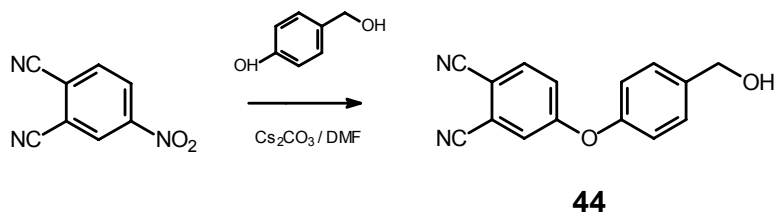
Figura 101. Espectro de absorción UV-Vis de la ftalocianina precursora 38 (en rosa) y de la tríada simétrica 43 (en azul) realizados en THF.

La espectroscopía de IR-TF confirma la presencia de los grupos vinilo con isomería *E*.

El espectro de masas MALDI-TOF muestra la distribución isotópica de **43** así como las intensidades de los picos de forma equivalente a los datos teóricos.

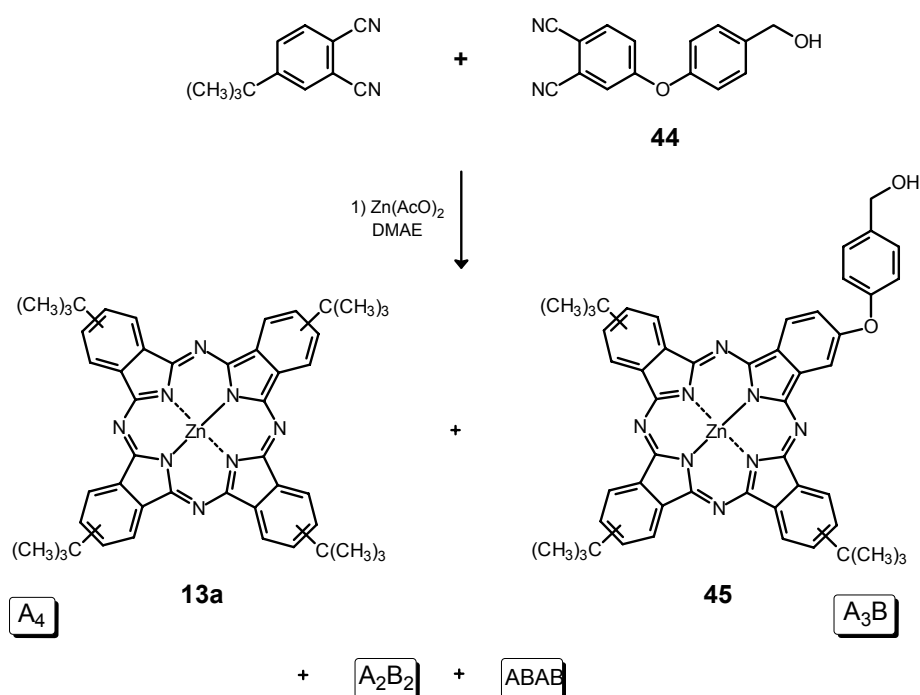
Por otra parte, el compuesto **47** está constituido por una unidad ftalocianínica y una unidad de C₆₀ conectadas a través de un anillo de fenilo como separador entre ambas unidades en posiciones relativas *para*.

Para su preparación se partió de 4-nitroftalonnitrilo, que mediante una *ipsosustitución* en medio básico con 4-hidroximetilfenol dio lugar al ftalonnitrilo **44**, como se muestra en el *Esquema 34*.



Esquema 34. Síntesis del ftalonitrilo 44.

Este derivado 4-(4-hidroximetil)fenoxiftalonitrilo (**44**) se hizo reaccionar con un exceso de 4-*tert*-butilftalonitrilo y $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ a reflujo de DMAE a la manera habitual de la reacción de ciclтетramerización, obteniéndose la ftalocianina **45** (*Esquema 35*). Ftalocianina que se separó de la mezcla de reacción mediante cromatografía en columna [SiO_2 y hexano/dioxano (2:1)] aislándose el compuesto puro con un rendimiento del 44%.²³

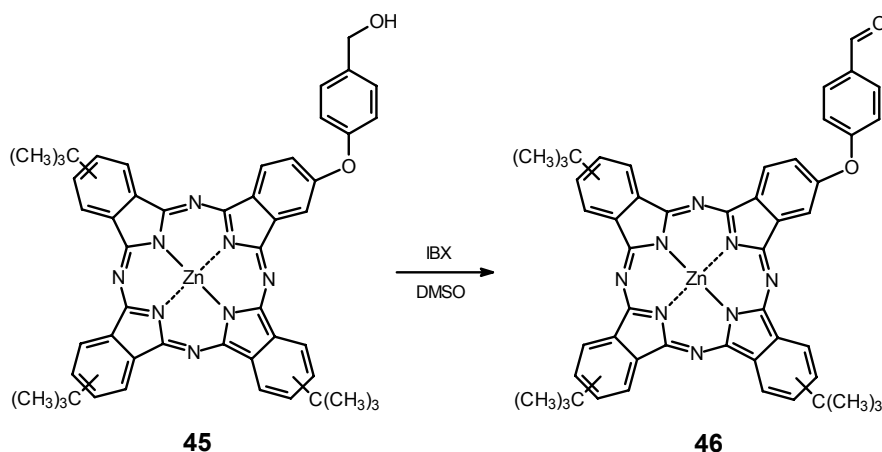


Esquema 35. Síntesis de la ftalocianina 45.

La ftalocianina **45** se transformó en su formilderivado **46** por oxidación con peryodinano (IBX) en exceso (*Esquema 36*), de forma similar a lo descrito en casos anteriores. Esta formilftalocianina precursora del modelo de referencia, se obtuvo con

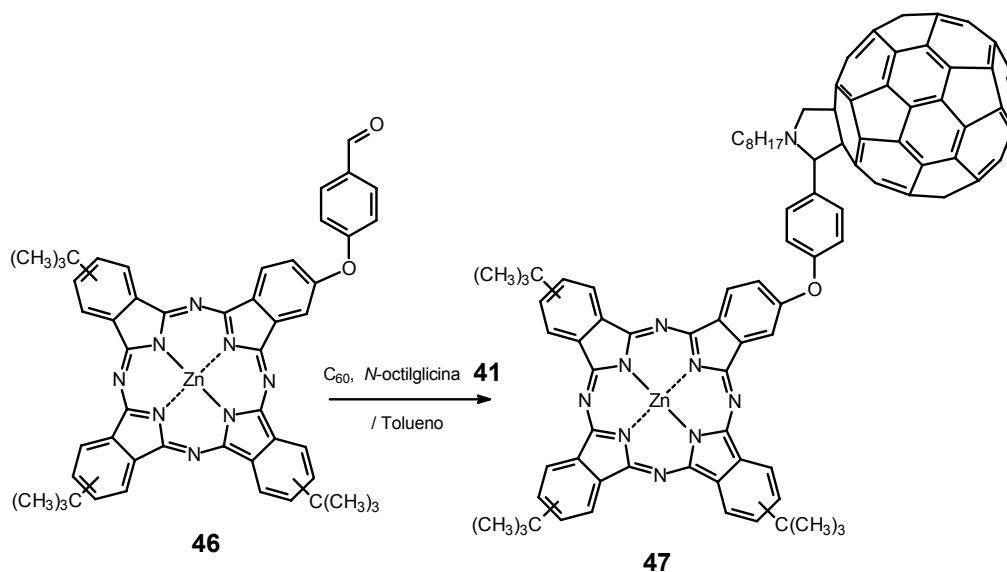
²³ D. Díaz-Díaz, J.-J. Cid, P. Vázquez, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* Enviada.

un rendimiento del 81% después de la separación cromatográfica en columna $[(\text{SiO}_2, \text{hexano/dioxano (3:1)})]$.²³



Esquema 36. Síntesis de la ftalocianina **46**

En una última etapa se sintetizó el compuesto de referencia **47** por reacción de cicloadición 1,3-dipolar con *N*-octilglicina (**41**) y C_{60} en exceso, a reflujo de tolueno (Esquema 37). Tras separación cromatográfica en un gradiente de polaridad [tolueno-tolueno/ AcOEt (8:1)] se obtuvo **47** con un rendimiento del 73%.



Esquema 37. Síntesis de la díada de referencia $\text{Pc}-\text{C}_{60}$ **47**.

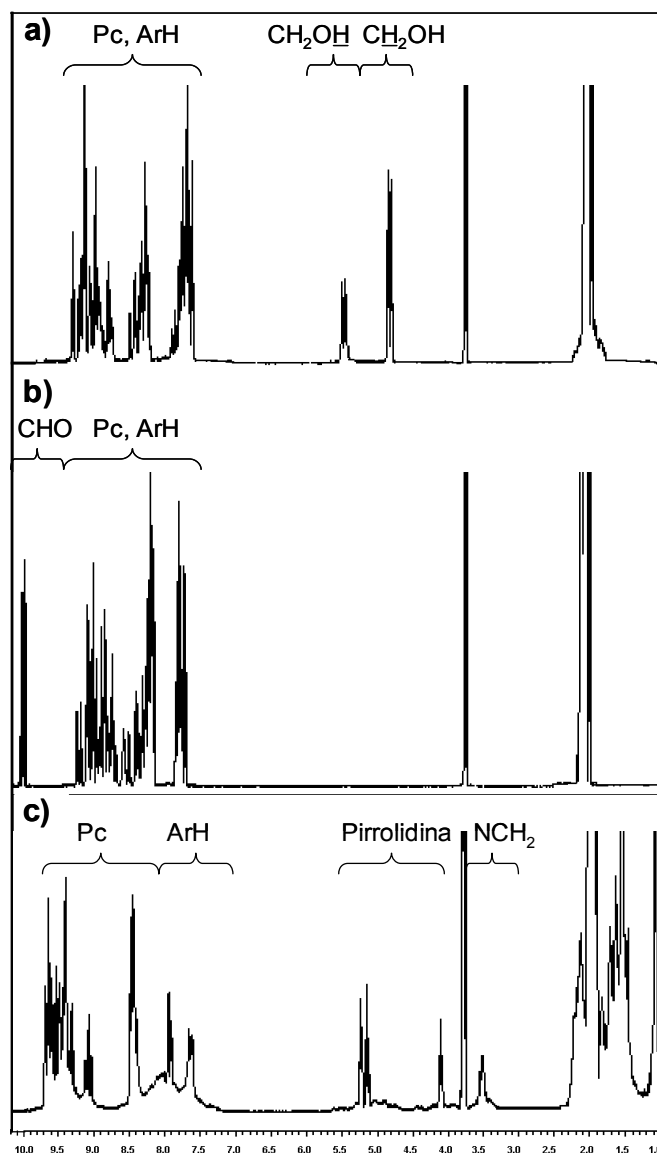


Figura 102. Espectros de ^1H -RMN de los derivados **45** (a), **46** (b) y **47** (c) en THF-d_8 .

Por ^1H -RMN (Figura 102) se observan las correspondientes señales de los compuestos **45-47** con una resolución y claridad poco comunes en espectros de ftalocianinas. Como se aprecia en los tres espectros las señales de los protones de la ftalocianina y del grupo fenilo conector aparecen entre 9.6 y 7.2 ppm, en tres grupos bien definidos. El derivado **46** presenta además, la señal del protón del grupo formilo a 10.0 ppm. Fuera de la zona aromática, el compuesto **45** muestra las señales del grupo hidroxilo y del grupo metileno unido a él a 5.4 y 4.7 ppm, respectivamente, señales que desaparecen en **46**. En la dída **47** se observan, sin embargo, las señales a 5.4, 5.1 y

4.1 del anillo de pirrolidina y 3.4 del grupo metileno unido a nitrógeno. Las señales correspondientes a los grupos *terc*butilo aparecen en todos los casos en torno a 1.7-1.8 ppm, con mayor número de señales en **47** debido a la cadena alifática proveniente de la *N*-octilglicina. Los espectros de UV-Vis para **45** y **46** son muy similares (Figura 103), con máximos sobre 670, 608 y 350 nm. En el caso del compuesto referencia **47** además, aparece la banda de absorción de la unidad de fullereno C₆₀ a 240 nm.

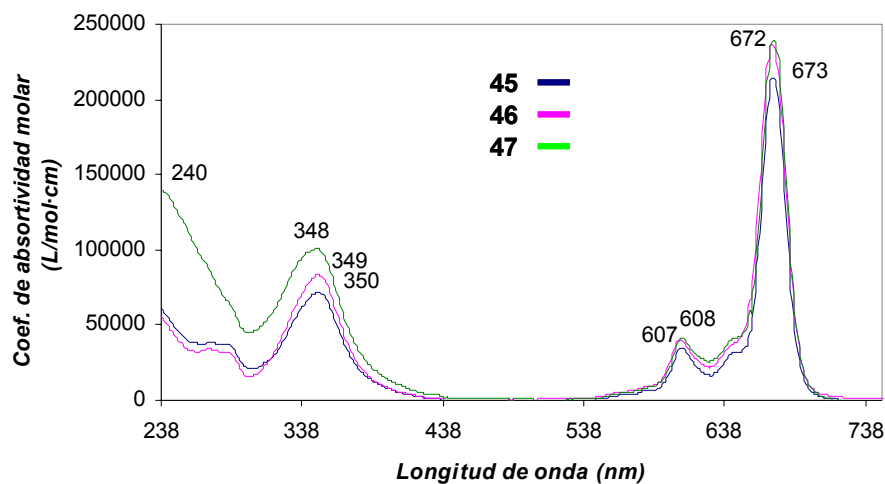


Figura 103. Espectros de absorción UV-Vis. de las ftalocianinas **45** (azul), **46** (rosa) y de la referencia Pc-C₆₀ **47** (verde) en THF.

La distribución isotópica de los picos moleculares de todos los compuestos presentan las intensidades y número de picos esperados, ionizando en todos los casos en forma de [M]⁺.

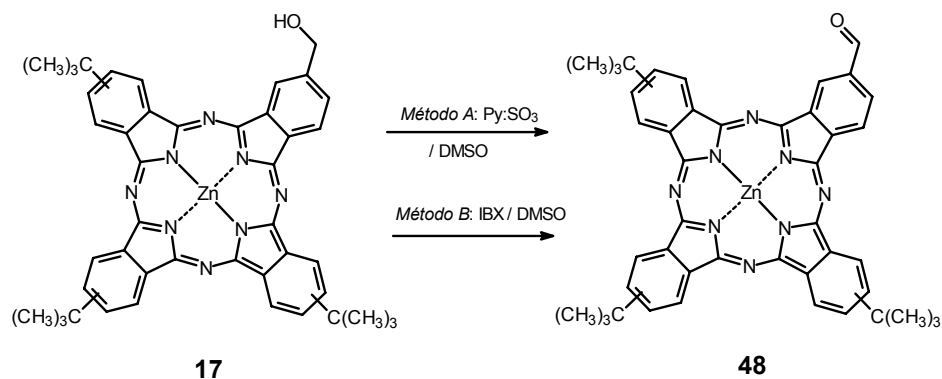
2.3. Síntesis de sistemas multicomponente Ftalocianina-Porfirina-[60]Fullereno

La síntesis y caracterización de los sistemas multicomponente tanto de tipo tríada como péntada constituidas a partir de unidades ftalocianina, porfirina y fullereno- C_{60} se llevó a cabo en colaboración con el grupo de investigación del profesor A. Tomé y J. A. S. Cavaleiro.²⁴

2.3.1. Síntesis de sistemas triples Ftalocianina-Porfirina- C_{60}

2.3.1.1 Síntesis de la ftalocianina precursora

La ftalocianina **48** se preparó a partir de hidroximetilftalocianina **17** (descrita en *pág. 85-86, Capítulo 1*) mediante una reacción de oxidación del grupo hidroxilo a grupo formilo. Para la reacción de oxidación se emplearon diferentes métodos que condujeron en todos los casos al derivado **48** con rendimientos variables. El primero de ellos previamente descrito en nuestro grupo¹⁹ emplea $Py:SO_3$ en DMSO en una oxidación de tipo Swern y transcurre con un rendimiento del 83% tras separación cromatográfica (*Esquema 37*). El método más novedoso consiste en la oxidación empleando peryodinano IBX como se ha utilizado en otras partes de esta memoria. Este último método conduce a la obtención de **48** con mayor rendimiento (90%) en tiempos de reacción más cortos.



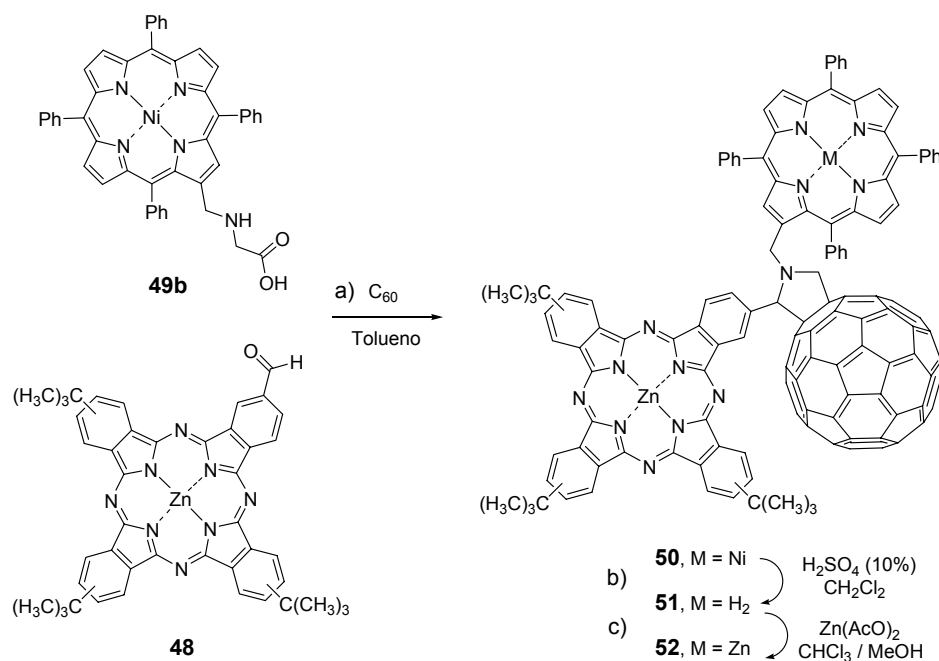
*Esquema 37. Métodos sintéticos de obtención de formilftalocianina **48** a partir de hidroximetilftalocianina **17**.*

²⁴ Prof. A. Tomé, Prof. J. A. S. Cavaleiro, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.

Por espectroscopía de ¹H-RMN se observa que la ftalocianina **48** presenta a 10.11 ppm la señal correspondiente al protón del grupo formilo, así mismo por IR-TF se puede ver la banda de vibración (C=O) del mismo grupo a 1697 cm⁻¹. El espectro de UV-Vis. muestra las bandas Soret y vibrónica a 353 y 610 nm, respectivamente. Sin embargo, la banda Q aparece desdoblada (698, 670 nm) y ligeramente desplazada hacia el rojo en comparación con la hidroxifalocianina precursora **17**, como consecuencia del aumento de deslocalización electrónica por la presencia del grupo formilo y a la pérdida de simetría. Las técnicas de espectrometría de masas (MALDI-TOF) y análisis elemental permitieron completar la identificación de este compuesto.

2.3.1.1 Síntesis de tríadas Pc-P-C₆₀

Mediante una reacción de cicloadición 1,3-dipolar entre el iluro de azometino generado *in situ* a partir la formilftalocianina **48** y la *N*-porfirinilmetilglicina **49b** con un exceso de C₆₀ se accedió a la tríada ftalocianina-porfirina-C₆₀ **50** (Esquema 38, a). El aislamiento y purificación de dicha tríada **50** se realizó por cromatografía en columna utilizando SiO₂ y un eluyente en gradiente de polaridad (tolueno–tolueno/AcOEt 95:5), obteniéndose con un rendimiento del 37%, aceptable teniendo en cuenta los rendimientos en este tipo de reacciones¹⁹ y la relativa complejidad de la molécula sintetizada.



Esquema 38. Síntesis de las tríadas **50** (a), **51** (b) y **52** (c).

La tríada base libre **51** se obtuvo a partir de **50** por desmetalación utilizando una mezcla de H_2SO_4 al 10% y diclorometano con muy buen rendimiento (95%), después de recristalización (*Esquema 38, b*).

Finalmente, la tríada metalada por cinc **52** se sintetizó por reacción de metalación de **51** utilizando como sal metálica $\text{Zn}(\text{AcO})_2$, obteniéndose con un rendimiento aproximado del 91% después de recristalización (*Esquema 38, c*).

La identificación y caracterizaron de las tríadas **50-52** se realizó utilizando las diferentes técnicas espectroscópicas [^1H -RMN, UV-Vis., espectrometría de masas (MALDI-TOF) y análisis elemental].

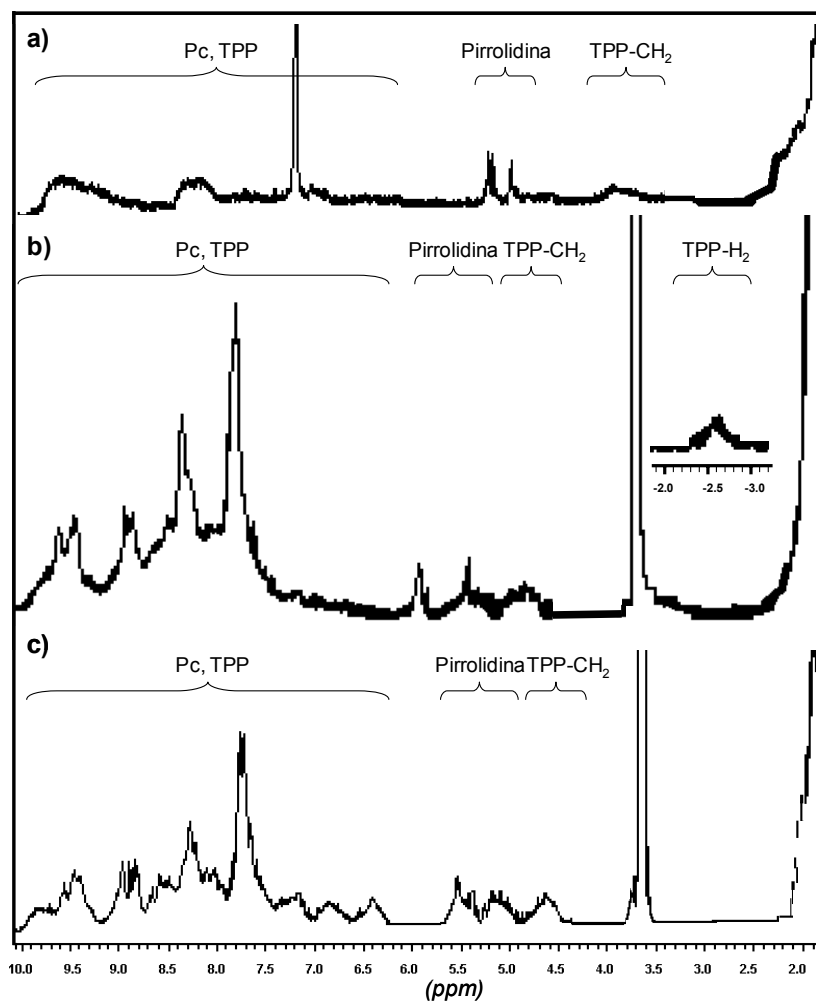


Figura 104. Espectros de ^1H -RMN de **50** (a) (CDCl_3), **51** (b) y **52** (c) (THF-d_8).

Los espectros de ¹H-RMN de todas las tríadas (*Figura 104*) resultan complejos debido a la naturaleza de los sistemas. Las tres tríadas constan de una mezcla de estereoisómeros, y cada uno de los cuales presenta una distribución de regioisómeros debido a la subunidad ftalocianina. Por ello, todas las señales aparecen ensanchadas en mayor o menor medida en zonas muy localizadas (*Figura 100*). En la zona baja de los espectros, entre 11.0-6.0 ppm, se observan las señales aromáticas debidas a la ftalocianina, la porfirina y los grupos fenilo. Las señales correspondientes a los tres protones del anillo de pirrolidina y del grupo metileno que une la porfirina a la subunidad de C₆₀ aparecen en los intervalos de 5.9-5.7, 5.7-5.5 y 4.4-4.2 ppm.

Los espectros de UV-Vis. de cada una de las tríadas presentan las absorciones características de cada uno de los tres componentes (*Figura 105*). Las bandas Soret de la ftalocianina y la porfirina presentan máximos en torno a 348 y 420 nm respectivamente, mientras que las bandas Q presentan máximos a longitudes de onda de 678 y 515-557 nm respectivamente, con la diferencia de intensidades que caracteriza a cada una.

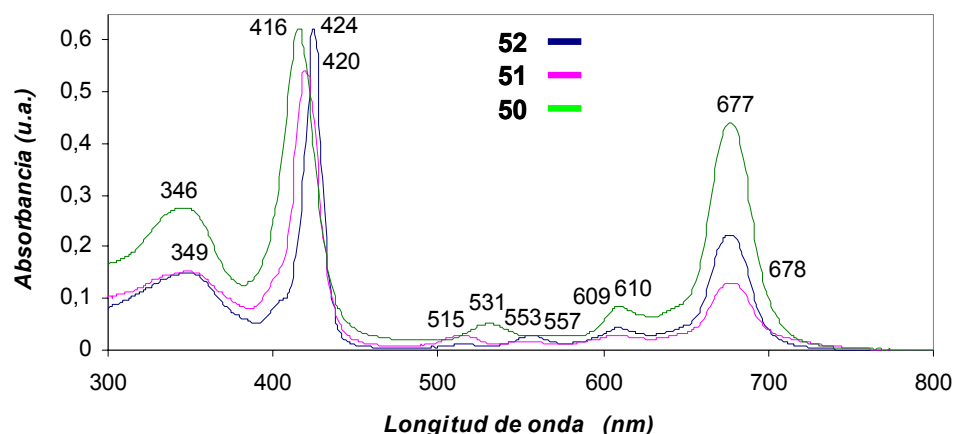
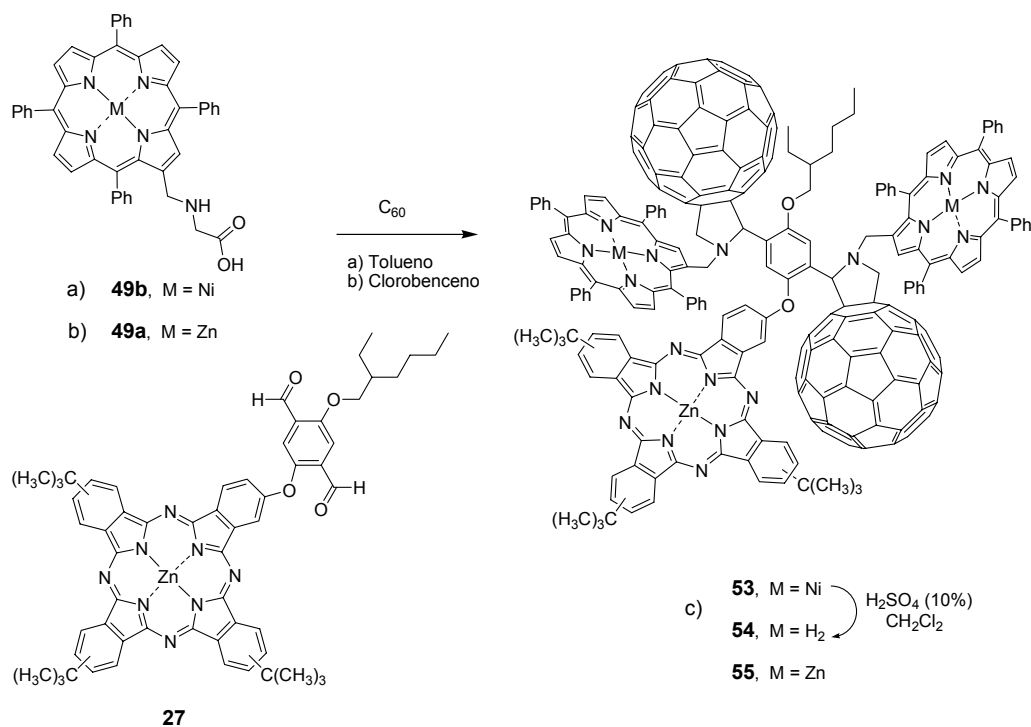


Figura 105. Espectro de absorción UV-Vis. de las tríadas Pc-P-C₆₀ 50-52 en THF.

La espectrometría de masas muestra para todas las tríadas los picos correspondientes al ión molecular [M]⁺. Aparecen también los picos base debidos a las fragmentaciones por pérdida de C₆₀, [M-C₆₀]⁺, y los picos correspondientes a las subunidades porfirina [P]⁺ en los tres casos, no observándose en ninguno de ellos los picos debidos a la ftalocianina [Pc]⁺.

2.3.2. Síntesis de sistemas quintuples Ftalocianina-(Porfirina-C₆₀)₂

Las dos péntadas **53** y **55** se prepararon por doble reacción de cicloadición del iluro de azometino generado *in situ* a partir del derivado de diformilftalocianina **27** (sintetizada como se indicó en el *Esquema 23*, pág. 103-104, Capítulo 1) con excesos de N-porfirinilmetilglicina **49b** y **49a**, respectivamente y C₆₀, en un exceso aún mayor, (*Esquema 39 a y b*). Las condiciones de reacción se optimizaron en ambos casos, utilizando reflujo de tolueno para la síntesis de **53**, y clorobenceno en el caso de **55**. Ambos sistemas se purificaron por cromatografía en columna [SiO₂ y un eluyente en gradiente de polaridad [(tolueno - tolueno/AcOEt 95:5)], obteniéndose con unos rendimientos del 55% y 15% respectivamente, después de las necesarias recrystalizaciones. El rendimiento de **53** fue excelente, teniendo en cuenta el tipo de reacción y la complejidad del sistema sintetizado por doble reacción de cicloadición. Sin embargo, el bajo rendimiento de la péntada **55** se puede atribuir a la pequeña estabilidad térmica de la porfirina de partida **49** con respecto a **27**, observándose la presencia de un número abundante de subproductos durante la monitorización de la reacción por TLC y durante la purificación.



Esquema 39. Síntesis de las péntadas 53, 54 y 55.

La péntada **54** se sintetizó por desmetalación de **53** utilizando una mezcla de H₂SO₄ al 10% y CH₂Cl₂ (*Esquema 39, c*) con un rendimiento moderado tras recristalización (56%).

Los espectros de ¹H-RMN (*Figura 106*) presentan mayor complejidad que los de las tríadas anteriores. La complejidad se debe a los nuevos centros quirales y a los regioisómeros de la subunidad de ftalocianina. Aún así se han podido asignar bloques de señales utilizando experimentos de HMQC.

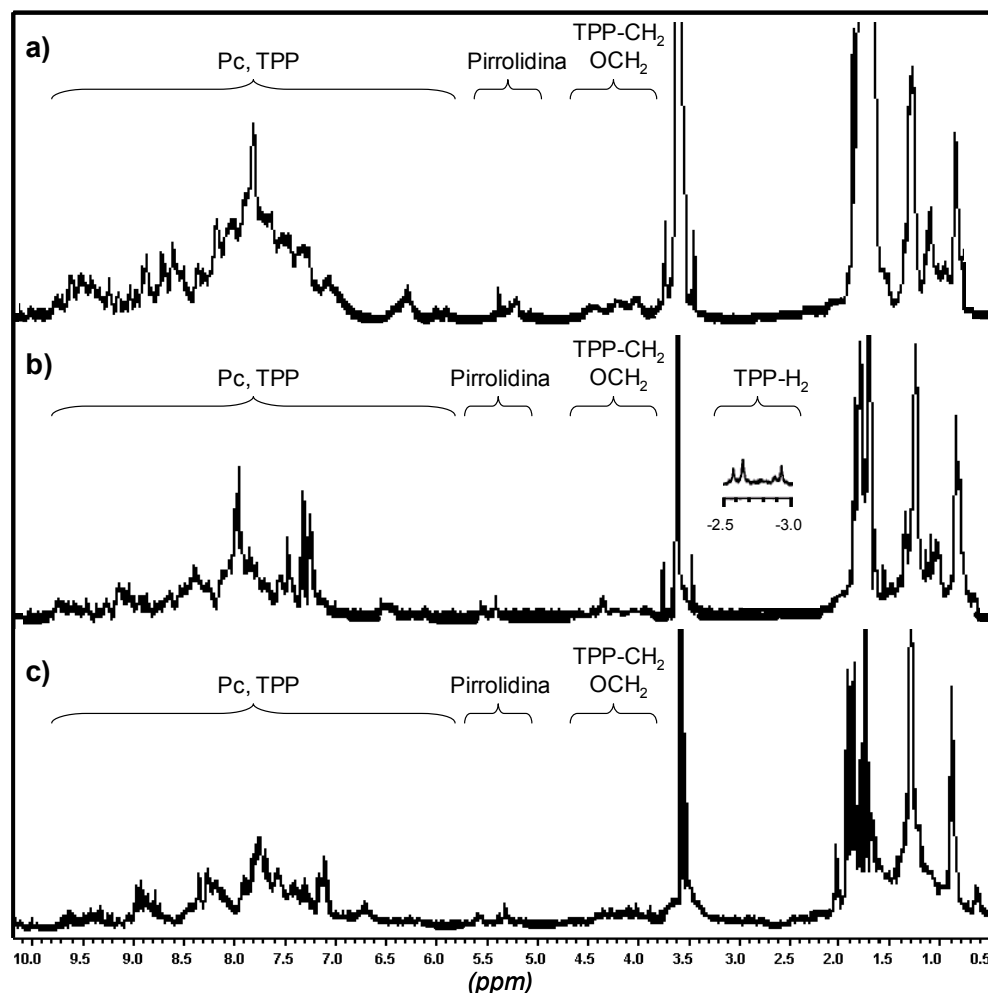
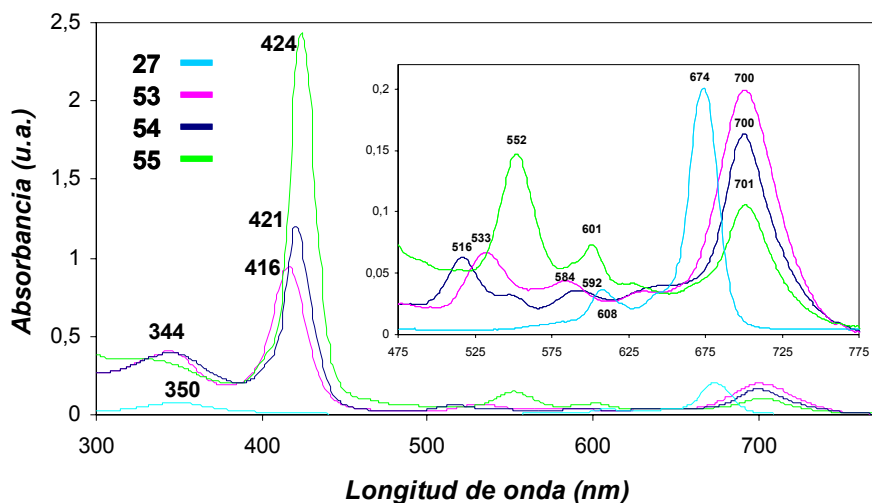


Figura 106. Espectros de ¹H-RMN de **50** (a), **51** (b) y **52** (c) en CS₂/THF-d₈.

Los espectros de UV-Vis presentan la banda de absorción B de la porfirina (416-424 nm) de forma muy intensa. Con intensidades más bajas aparecen las dos bandas Q de la porfirina (516-552 y 584-601 nm) e igualmente la banda Q de la ftalocianina, también con intensidad baja, y desplazada hacia el rojo (700 nm)

comparada con la diformilftalocianina **27** precursora (674 nm), como se observa en la ampliación de absorciones en el rango 475-775 nm insertada en la *Figura 107*.



*Figura 107. Espectros de absorción de las péntadas **53**, **54** y **55**, junto a la ftalocianina precursora **27**. Insertado en él, se encuentra la ampliación de absorciones entre 475 y 775 nm*

La espectrometría de masas permite observar el pico molecular para las tríadas **53** y **55** como $[M+H]^+$ y $[M]^+$ para **54**. En todos los ejemplos puede verse el pico debido a la pérdida de C_{60} aunque de menor intensidad que en el caso de las tríadas, y un pico base asignado al fragmento porfirínico.

2.4. Estudios Fotofísicos Preliminares de la Tríadas y Péntadas

Coincidiendo con el cierre de esta memoria se han recibido los resultados de los estudios fotofísicos realizados con la tríada **52** y la péntada **55** en la Universidad de Erlangen por el Porf. Dirk M. Guldi. Así, se ha observado que por irradiación en **52** de la unidad de ftalocianina se produce una transferencia de energía desde la porfirina a la subunidad de ftalocianina y posteriormente una transferencia electrónica desde la ftalocianina a la unidad de C_{60} . Similares comportamientos tienen lugar en la péntada **55**.

2.5. Resumen y Conclusiones

- Con el fin de prolongar los tiempos de separación de carga entre las unidades que constituyen los compuestos con características dador-aceptor es de vital importancia conocer el proceso fotofísico y el mecanismo por el que transcurre. Este mecanismo se ve influenciado por el propio par dador-aceptor, así como por la geometría relativa y naturaleza del espaciador que las separa. Cuando se incrementa la distancia entre las subunidades, el separador participa como una unidad fotoactiva más o se comporta como un canal transmisor de electrones ("cable molecular"). Así, se ha sintetizado el sistema ftalocianina-oligo(*p*-fenilenvinileno)-[60]fullereno **42**, constituido por una unidad dadora (tri-*terc*-butilftalocianinato de cinc), una unidad aceptora (fullereno C₆₀) y un conector derivado de oPPV. La síntesis de esta tríada se llevó a cabo mediante una síntesis por pasos a partir de la formilftalocianina **38**. Esta ftalocianina se obtuvo por oxidación de la hidroxifthalocianina **37** siguiendo diferentes métodos. La ftalocianina **37** a su vez, se sintetizó por condensación cruzada del ftalonitrilo **36** con *terc*-butilftalonitrilo. A continuación, dos reacciones consecutivas de olefinación de tipo Wadsworth-Horner-Emmons sobre **38** con el bis(fosfonato) **23** seguido de tratamiento con 3-dietoximetilbenzaldehído, condujeron a las ftalocianinas **39** y **40**, respectivamente. En una etapa final, se realizó una reacción de cicloadición 1,3-dipolar en presencia de *N*-octilglicina **41** y C₆₀ sobre el derivado **40** resultando la tríada Pc-oPPV-C₆₀ **42**.

Con el objetivo de hacer un estudio riguroso de los procesos fotofísicos que se pueden producir sobre **42**, se han sintetizado los compuestos de referencia **43** y **47**. El compuesto **43** consta de dos unidades ftalocianínicas conectadas a través de un conector de oPPV, sin ninguna unidad aceptora. Su preparación se realizó por doble reacción de olefinación de la formilftalocianina **38** con el bis(fosfonato) **23**. Por otro lado, la díada Pc-C₆₀ **47** posee las mismas unidades fotoactivas que la tríada **42** en disposición relativa *para*, sin embargo carece del conector de oPPV. La obtención de **47** se llevó a cabo por cicloadición 1,3-dipolar de **46** con C₆₀ en presencia de *N*-octilglicina **41**. La ftalocianina **46** se obtuvo por oxidación de la hidroxifthalocianina **45** con el peryodinano IBX, obtenida a su vez por ciclotetramerización del ftalonitrilo **44** con *terc*-butilftalonitrilo.

- Así también, durante los últimos años se ha dedicado una especial atención a la preparación de sistemas multicomponente dador-aceptor constituidos por múltiples subunidades foto y electroactivas en gradiente, con los

que se ha conseguido prolongar enormemente el tiempo con separación de carga, bien mediante múltiples saltos electrónicos, bien mediante múltiples saltos electrónicos, o retardando el tiempo de recombinación de carga. Estas aproximaciones nos han motivado a sintetizar sistemas multicomponente que incluyan tres tipos de unidades foto y electroactivas bien diferenciados. Se han preparado dos series de sistemas, una serie formada por tríadas ftalocianina-porfirina- C_{60} **50**, **51** y **52**, y otra serie constituida por péntadas ftalocianina-(porfirina- C_{60})₂ **53**, **54** y **55**. La tríada **50** se sintetizó de manera análoga a lo visto con anterioridad, por cicloadición 1,3-dipolar de la formilftalocianina **48** con la *N*-porfirinilglicina de níquel **49b** y C_{60} , a su vez, esta ftalocianina permitió la obtención de la tríada **51** por reacción de desmetalación en medio ácido. La metalación de la tríada **51** con sales de níquel condujo finalmente en la tríada **52**. Las péntadas **53** y **55** se prepararon, como en los ejemplos ya comentados, mediante reacciones dobles de cicloadición 1,3-dipolar de la *N*-porfirinilglicina de níquel **49a** y de cinc **49b**, con diformilftalocianina **27** y C_{60} , respectivamente. Por último una reacción de desmetalación de **53** en medio ácido condujo a la obtención de la péntada **54**.

- Los resultados fotofísicos iniciales realizados sobre la tríada **52** y la péntada **55** muestran un efecto cooperativo entre las diferentes unidades fotoactivas. En ambos casos, la irradiación con luz láser de la unidad ftalocianínica produce una transferencia de energía desde la porfirina a la ftalocianina; la ftalocianina excitada, transfiere entonces un electrón a la unidad de C_{60} . Estos resultados impulsan el estudio de estos y otros sistemas análogos en lo referente al número y tipo de unidades fotoactivas, así como la disposición relativa en la molécula.
-

Capítulo 2.

Parte Experimental

2.6. Parte Experimental

La síntesis y caracterización de los compuestos que se detallan a continuación se han organizado en el mismo orden en que se describieron en las secciones 2.2 y 2.3.

Los reactivos y disolventes usados, así como la purificación y la caracterización por punto de fusión, RMN monodimensional (^1H y ^{13}C), espectroscopía de infrarrojo y UV-Vis., espectrometría de masas (EI y MALDI-TOF) y análisis elemental se determinaron tal y como se describe en el Capítulo 1 (Parte Experimental).

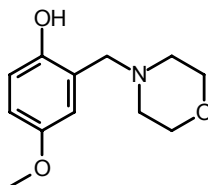
Los experimentos de RMN bidimensionales de correlación ^1H / ^{13}C (HMQC) se realizaron en un aparato BRUKER AMX-500 en el Servicio Interdepartamental de Investigación (Sidi) de la Universidad Autónoma de Madrid.

2.6.1. Síntesis de una tríada Pc-oPPV-[60]fullereno

2.6.1.1 Síntesis de ftalocianinas precursoras

2.6.1.1.1. Síntesis del Ftalonitrilo 36

4-Metoxi-2-(morfolinometil)fenol (32)



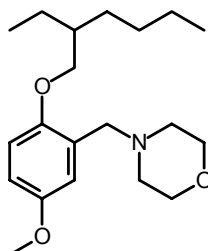
Una disolución de anisol (1,00 g, 8.06 mmol), *para*formaldehído (242 mg, 8.42 mol) y morfolina (702 mg, 8.06 mol) en 22 ml se calienta a reflujo durante 18 h, mientras el agua generada como subproducto, se separa en un Dean-Stark. Finalizada la condensación de agua, se evapora el benceno a presión reducida, obteniéndose un residuo naranja. El crudo se resuelve en CHCl_3 , se lava con una disolución de HCl 0.1M (4x60 mL), posteriormente con una disolución de bisulfito sódico al 10% (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada en NaCl (2x50 mL). La fase orgánica se separa, se seca con Na_2SO_4 y tras filtrado del desecante, el disolvente se evapora a presión reducida. El compuesto se aísla por cromatografía en columna (SiO_2) usando tolueno/AcOEt (3:2) como eluyente. Se obtienen así 1.46 g (6.53 mmol) (81%) de **32** como un aceite amarillo anaranjado.

$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 9.87 (s a, 1H; ArOH), 6.77-6.74 (m, 2H, H-3, H-5), 6.56 (d a, 1H; H-2), 3.75 (t a, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 3.74 (s, 3H; ArOCH_3), 3.66 (s, 1H; ArCH_2N), 2.56 (t a, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$).

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 152.6 (C-4), 151.2 (C-1), 121.3 (C-2), 116.5 (C-6), 114.7 (C-3), 113.8 (C-5), 71.0 (ArOCH_2), 66.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 61.9 (ArOCH_3), 55.7 (ArCH_2N), 52.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$).

EM (EI), m/z : 223 $[\text{M}]^+$ (87%), 208 M_1 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ (7%), 136 M_2 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (100%), 108 M_3 $[\text{M}_1-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ (29%), 86 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (67%).

1-(2-Etil)hexiloxi-4-metoxi-2-(morfolinometil)benceno (33)



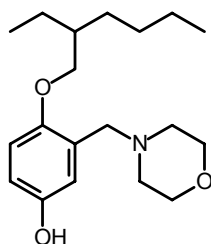
Una suspensión formada por **32** (1.40 g, 6.27 mmol) y Cs_2CO_3 (6.16 g, 18.8 mmol) en 75 ml de DMF seca se calienta a 70 °C durante 15 min. en atmósfera de argón. Posteriormente, se adiciona **1** (2.00 g, 7.00 mmol) disuelto en 5 ml más de DMF seca y se calienta la suspensión a 55 °C durante 6 h. Después de este tiempo, se deja enfriar la disolución, se vierte sobre 300 ml de disolución saturada de NaCl y se extrae con Et_2O (4x50 ml); la fase orgánica se separa y seca con Na_2SO_4 , se filtra el agente desecante y el disolvente se evapora a presión reducida obteniéndose un aceite anaranjado. El producto deseado se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) utilizando como eluyente un gradiente de polaridad, de hexano/ AcOEt (1:1) a AcOEt . De esta manera, se obtienen 1.69 g (5.02 mmol) (80%) de **33** como un aceite anaranjado.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 6.97 (d, $J_{m,3-5} = 2.9$ Hz, 1H; H-3), 6.79 (d, $J_{o,5-6} = 8.7$ Hz, 1H; H-6), 6.49 (dd, $J_{o,5-6} = 8.7$, $J_{m,3-5} = 2.9$ Hz, 1H; H-5), 3.79 (d, $J = 5.1$, 2H; ArOCH_2), 3.77 (s, 3H; ArOCH_3), 3.71 (t a, $J = 4.6$ Hz, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 3.53 (s, 2H; ArCH_2N) 2.50 (m, $J = 4.6$ Hz, 4H; $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{O}$), 1.70 (st, $J = 5.8$ Hz, 1H; ArOCH_2CH) 1.58-1.22 (m, 8H; $(\text{CH}_2)_4$), 0.92 (t, $J = 7.6$ Hz, 3H; CH_3), 0.87 (t, $J = 6.6$ Hz, 3H; CH_3).

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 153.3 (C-4), 151.8 (C-1), 127.4 (C-2), 116.5 (C-6), 112.4 (C-3), 112.3 (C-5), 71.0 (ArOCH_2), 67.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 56.5 (ArOCH_3), 55.7 (ArCH_2N), 53.6 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 39.7, (ArOCH_2CH) 30.7 (CH_2), 29.1 (CH_2), 24.1 (CH_2), 23.1 (CH_2), 14.1 (CH_3), 11.2 (CH_3).

EM (EI), m/z : 335 $[\text{M}]^+$ (22%), 250 M_2 $[\text{MH}-\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (24%), 236 M_3 $[\text{MH}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ (43%), 223 M_4 $[\text{MH}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (50%), 137 M_5 $[\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (100%), 86 M_6 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (68%).

4-(2-Etil)hexiloxi-3-(morfolinometil)fenol (**34**)

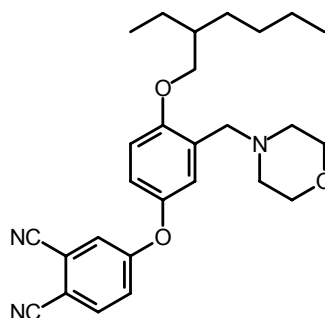


Se calienta a 95 °C una mezcla de **33** (3.30 g, 9.84 mmol) en 26.0 mL de una disolución acuosa de HBr (45%) durante 4 h. Tras enfriado, la suspensión se neutraliza adicionando muy lentamente una disolución saturada de CaCO_3 , se adicionan 100 mL de agua y se extrae con AcOEt (3x50 mL). La fase orgánica se separa, se seca con Na_2SO_4 y tras separar el agente desecante por filtración, se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose un residuo aceitoso marrón. El producto puro se obtuvo tras columna cromatográfica (SiO_2) utilizando una mezcla tolueno/ AcOEt (1:1) como eluyente. De este modo resultan 2.69 g (8.36 mmol) (85%) de **34** como un aceite anaranjado.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 6.88 (d, $J_m = 2.7$ Hz, 1H; H-2), 6.73 (d, $J_o = 8.1$ Hz, 1H; H-5), 6.67 (dd, $J_m = 2.7$ Hz, $J_o = 8.1$ Hz, 1H; H-6), 3.78 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H; ArOCH₂), 3.72 (t a, $J = 4.8$ Hz, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 3.51 (s, 1H; ArCH₂N), 2.51 (m, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 1.68 (st, $J = 8.9$ Hz, 1H; ArOCH₂CH), 1.55-1.20 (m, 8H; (CH₂)₄), 0.92 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H; CH₃), 0.90 (t, $J = 4.5$ Hz, 3H; CH₃).

EM (EI), m/z : 321 [M]⁺ (23%), 222 M₃ [MH-C₅H₁₀NO]⁺ (60%), 209 M₄ [MH-C₈H₁₇]⁺ (63%), 123 M₅ [M₄-C₄H₈NO]⁺, (92%), 86 M₆ [C₄H₈NO]⁺ (100%).

4-(4-(2-Etil)hexiloxi-3-(morfolinometil))fenoxiftalonitrilo (35)



Una suspensión formada por **34** (920 mg, 2.86 mmol), 4-nitroftalonitrilo (596 mg, 3.44 mmol) y K₂CO₃ (1.38 g, 10.00 mmol) en 45 ml de DMF seca, se calienta a 50 °C durante 66 h. en atmósfera de argón. La disolución se enfría, se vierte sobre 300 ml de disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (5x50 ml). La fase orgánica se lava con una disolución de NaOH 0.1 M (2x50 mL), después con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). Los extractos orgánicos se reúnen y secan con MgSO₄. El agente desecante se elimina por filtración y el disolvente se evapora, obteniéndose un aceite amarillo. El producto puro se aísla por cromatografía en columna (SiO₂) empleando tolueno/AcOEt (1:1) como eluyente, resultando 1.18 g (7.42 mmol) (92%) de **35** como un aceite amarillo viscoso que solidifica en reposo, a un sólido amarillento.

Pf: 39-41 °C.

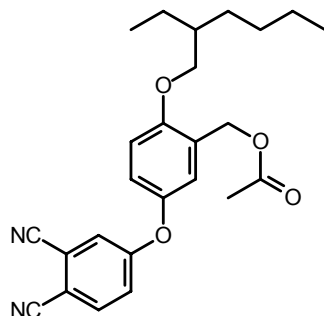
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.70 (d, $J_{o,5-6} = 9.7$ Hz, 1H; H-6), 7.22 (dd, $J_{o,5-6} = 9.7$ Hz, $J_{m,2-6} = 2.2$ Hz, 1H; H-5), 7.19 (d, $J_{m,2-6} = 2.2$ Hz, 1H; H-3), 7.13 (s a, 1H; H-2'), 6.90 (d a, 2H; 5'-H, 6'-H), 3.88 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H; ArOCH₂), 3.70 (t a, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 3.55 (s, 2H; ArCH₂N), 2.49 (t a, 4H; N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 1.76 (sp, 1H; ArOCH₂CH), 1.64-1.23 (m, 8H, (CH₂)₄), 0.95 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H; CH₃), 0.92 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H; CH₃).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 162.6 (C-1'), 155.5 (C-1), 146.3 (C-4), 135.3 (C-5'), 129.0 (C-6'), 122.3 (C-2'), 121.0 (C-2), 120.8 (C-3), 119.8 (C-5), 117.5 (CN), 115.5 (CN), 115.0 (C-3'), 112.5 (C-6), 108.3 (C-4'), 70.8 (ArOCH₂), 67.0 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 56.1 (N(CH₂)₂(CH₂)₂O), 53.7 (ArCH₂N), 39.5 (ArOCH₂CH), 30.7 (CH₂), 29.1 (CH₂), 24.1 (CH₂), 23.0 (CH₂), 14.0 (CH₃), 11.2 (CH₃).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2958, 2929, 2860, 2806, 2600, 2232 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1591, 1562, 1489, 1420, 1396, 1383, 1353, 1335, 1298, 1247, 1199, 1172, 1150, 1114, 1086 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 1072, 1035, 1010, 975, 930, 911, 891 $\nu_{\text{s}}(\text{C}-\text{O}-\text{C})$, 867, 839, 826, 801, 766, 522.

EM (EI), m/z : 447 $[\text{M}]^+$ (13%), 348 M_1 $[\text{MH}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ (78%), 335 M_2 $[\text{MH}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (66%), 249 M_3 $[\text{M}_2-\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (62%), 100 M_4 $[\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NO}]^+$ (28%), 86 M_6 $[\text{C}_4\text{H}_8\text{NO}]^+$ (100%).

4-(3-(Acetoximetil)-4-(2-etil)hexiloxi)fenoxiftalonitrilo (**36**)



Se calienta a reflujo una disolución de ftalonitrilo **35** (2.52 g, 5.63 mmol) disuelto en una mezcla de 53 ml de anhídrido acético y 13 ml de ác. acético glacial durante 14 h. en atmósfera de argón. Después de este tiempo, se evaporan los disolventes a presión reducida obteniéndose un residuo aceitoso marrón. El residuo se disuelve en CHCl_3 y se lava una disolución 0.1 M de HCl (3x60 mL), se neutraliza con una disolución saturada de NaHCO_3 y finalmente se lava con una disolución saturada de NaCl (3x50 mL). La fase orgánica se separa y se seca con MgSO_4 . El desecante se filtra y el disolvente del filtrado se elimina a vacío obteniéndose un aceite marrón que se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) con una mezcla tolueno/ AcOEt (4:1) como eluyente resultando 2.00 g (4.62 mmol) (82%) de **36** como un aceite amarillento que solidifica en reposo, a un sólido amarillento.

Pf: 55-56 °C.

$^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.70 (d, $J_{o,5-6} = 9.7$ Hz, 1H; H-6), 7.23 (dd, $J_{o,5-6} = 9.7$ Hz, $J_{m,3-5} = 2.6$ Hz, 1H, H-5), 7.19 (d, $J_{m,3-5} = 2.6$ Hz, 1H; H-3), 7.05 (bd, 1H; H-2'), 6.97 (d a, 1H; H-6'), 6.94 (s a, 1H; H-5'), 5.15 (s, 2H; $\text{ArCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 3.91 (d, $J = 5.4$ Hz, 2H; ArOCH_2), 2.10 (s, 3H; $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 1.76 (st, $J = 6.5$ Hz, 1H; ArOCH_2CH), 1.64-1.23 (m, 8H; $(\text{CH}_2)_4$), 0.95 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H; CH_3), 0.91 (t, $J = 5.6$ Hz, 3H; CH_3).

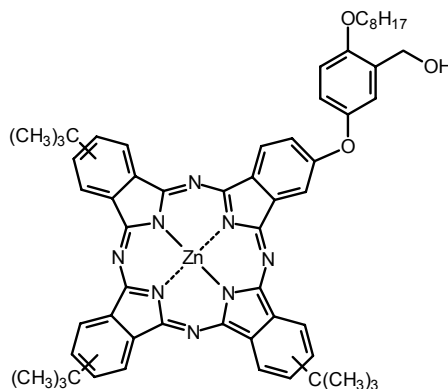
$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 170.8 ($\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 162.6 (C-4), 155.1 (C-1'), 146.2 (C-4'), 135.5 (C-6), 127.0 (C-3'), 121.6 (C-5), 121.3 (C-3), 121.1 (C-2), 121.0 (C-2'), 117.6 (C-6'), 115.6 (CN), 115.2 (CN), 112.5 (C-5'), 108.5 (C-1), 70.9 (ArOCH_2), 61.3 ($\text{ArCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 39.5 (ArOCH_2CH), 30.7 (CH_2), 29.2 (CH_2), 24.0 (CH_2), 23.1 (CH_2), 21.0 ($\text{ArCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$), 14.2 (CH_3), 11.3 (CH_3).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2932, 2867, 2231 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1738 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1610, 1588, 1566, 1486, 1451, 1427, 1413, 1379, 1362, 1314, 1278, 1237 $\nu_{\text{as}}(\text{C}-\text{O})$, 1204, 1166, 1147, 1121, 1085, 1046, 1011, 969, 945, 918, 900, 852, 827, 774, 651, 526, 464, 443, 426.

EM (EI), m/z : 420 $[\text{M}]^+$ (10%), 308 M_1 $[\text{MH}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$ (9%), 248 M_2 $[\text{M}_1-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2]^+$ (100%).

2.6.1.1.2. Síntesis de ftalocianinas

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-3-(hidroximetil)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (37)



Una mezcla de **36** (200 mg, 0.46 mmol), 4-*tert*-butilftalonitrilo (339 mg, 1.84 mmol) y $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ (99 mg, 0.55 mmol) en 4 mL DMAE seco se calienta a reflujo durante 20 h. en atmósfera de argón. Completada la reacción, se enfría la disolución azul intensa a temperatura ambiente, se añaden 20 mL de MeOH y se calienta reflujo de éste durante 2 h. Tras enfriarse de nuevo, se vierte la disolución sobre 100 mL de agua precipitando un sólido azul. El precipitado se filtra a través de un lecho de celite®, se lava con abundante agua (100 mL), mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL de cada una) y finalmente con MeOH (50 mL). El sólido se recupera redisolviéndolo en THF y tras evaporación del disolvente a presión reducida, se aísla el compuesto deseado por cromatografía en columna (SiO_2) usando hexano/dioxano (3:1) como eluyente. De esta manera se obtienen 202 mg (0.20 mmol) (44%) de **37** como un sólido brillante azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 9.8-7.0 (m, 15H; Pch, ArH), 5.3-4.7 (m, 2H; ArCH_2OH), 4.0-3.7 (m, 2H; ArOCH_2), 2.1-0.8 (m, 42H; CH, CH_2 , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 674 (4.9), 608 (4.1), 348 (4.4), 286 (4.0).

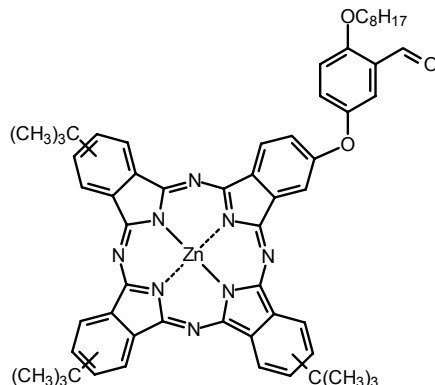
EM (MALDI, ditranol), m/z : 1002-994.

Análisis elemental: $\text{C}_{59}\text{H}_{62}\text{N}_8\text{O}_3\text{Zn}$ (996.57).

Calculado: C 70.20, H 6.28, N 10.92%.

Obtenido: C 70.15, H 6.21, N 11.00%.

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-3-(formil)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (38)



Método A: Se agita vigorosamente el peryodinano 1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido (IBX) (90 mg, 0.321 mmol) en 45 mL de DMSO a temperatura ambiente hasta la obtención de una disolución totalmente incolora. Sobre esta disolución se adiciona de una sola vez **37** (200 mg, 0.200 mmol) y se deja proceder la reacción a temperatura ambiente durante 5 h. Completada la oxidación, se adiciona la mezcla sobre 200 mL de una disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (3x50 mL). Los extractos orgánicos se reúnen, se lavan con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x60 mL), y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x60 mL). La fase orgánica se separa y se seca con Na₂SO₄. Se elimina el agente desecante por filtración y el disolvente se evapora a presión reducida, obteniéndose un sólido azul intenso que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO₂) usando hexano/dioxano (4:1) como eluyente. Resultan 147 mg (0.148 mmol) (74%) de **38** como un sólido azul oscuro.

Método B: Se añaden 300 mg de tamiz molecular de 4Å pulverizado y activado a una disolución de Pd(AcO)₂ (25 mg, 0.111 mmol) en 10 mL de tolueno anhidro. Posteriormente se añaden 91 µL de piridina anhidra gota a gota desapareciendo la coloración de la disolución y tornándose turbia. Se hace pasar una corriente de oxígeno (mejor que de aire) durante 30 min., tras lo cual se calienta la suspensión a 80 °C. Entonces, se añade una disolución de **37** (40 mg, 0.040 mmol) en 7.0 mL de tolueno anhidro, gota a gota. Se deja proseguir la reacción pasando una corriente de oxígeno continua durante 12 h. Completada la reacción, se deja enfriar y el tamiz molecular se elimina por filtración. El tamiz se lava con abundantemente con THF hasta la desaparición del color azul intenso. El filtrado y el disolvente de lavado se reúnen y los disolventes se evaporan a vacío. El sólido azul verdoso se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando hexano/dioxano (4:1) como eluyente, aislándose 30 mg (75%) de diformil derivado **38** como un sólido azul intenso.

Método C: A una disolución de **37** (20 mg, 0.020 mmol) en una mezcla formada por 0.4 mL de DMSO y 140 μ L (0.10 mmol) de trietilamina, ambos recién destilados se adiciona el aducto Py:SO₃ (12 mg, 0.075 mmol) y la mezcla se calienta a 60 °C durante 6 h. Finalizada la reacción, se enfría y se añaden 30 mL de una disolución saturada de NaCl, agitándose vigorosamente durante 30 min. La mezcla se extrae con EtO₂ (3x50 mL), la fase orgánica se separa, se lava con una disolución de HCl al 5% (3x50 mL), se neutraliza con otra saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). La fase orgánica se separa, se seca con MgSO₄, y tras filtración del agente desecante, se elimina el disolvente a presión reducida. Se obtiene un crudo azul-verdoso oscuro que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO₂) empleando hexano/dioxano (4:1) como eluyente. Se aíslan 10 mg (0.010 mmol) (50%) de **38** como un sólido azul oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.9-9.6 (sa, 1H; CHO), 8.9-6.9 (m, 15H; Pch, ArH), 3.9-3.6 (d a, 2H; ArOCH₂), 2.0-0.8 (m, 42H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2959, 2918, 2864, 1688 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1620, 1493, 1425, 1398, 1331, 1290, 1263, 1233, 1128, 1008, 1047, 926, 831, 752, 698, 540, 444.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm) (log ϵ): 673 (5.0), 607 (4.3), 350 (4.6).

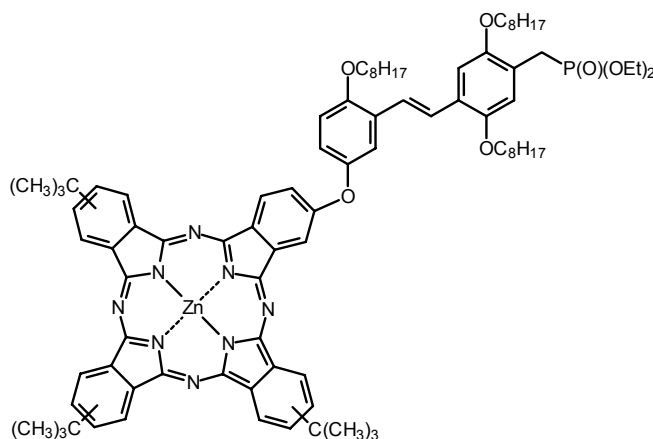
EM (MALDI, ditranol), m/z : 1000-992.

Análisis elemental: C₅₉H₆₀N₈O₃Zn (994.55).

Calculado: C 71.25, H 6.08, N 11.27%.

Obtenido: C 71.29, H 6.12, N 11.28%.

(E)-(9,16,23-Tri-*terc*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-3-(vinilenfenilen-4-(metilfosfonato de dietilo)-2,5-(di-*n*-octiloxi))fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II)) (mezcla de regioisómeros) (39**)**



Se disuelven **38** (120 mg, 0.121 mmol) y **23** (230 mg, 0.362 mmol) en 20 mL THF anhidro. Sobre esta disolución e intensa agitación se añade una suspensión formada por *tert*-BuOK (20 mg, 0.182 mmol) en 6.0 mL de THF anhidro, gota a gota. La reacción se deja progresar a temperatura ambiente durante 3 h. Desaparecido el producto de partida, se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un crudo de color verde intenso. El producto se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) utilizando una mezcla hexano/dioxano (3:1) como eluyente. De esta manera, se obtienen 117 mg (0.051 mmol) (42%) de **39** como un sólido azul-verdoso oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.6-9.1 (m, 7H; PcH), 8.8-8.6 (m, 1H; PcH), 8.3-8.2 (m, 3H; PcH), 7.66 (s a, 1H; ArH), 7.30 (s a, 1H; ArH), 7.1-7.0 (d, 1H; ArH), 6.90 (d, J_{trans} = 16.7 Hz 1H; Ar-CH=CH-Ar'), 6.80 (d, J_{trans} = 16.7 Hz 1H; Ar-CH=CH-Ar'), 6.27 (d, 1H; ArH), 4.8-4.3 (m, 2H; ArCH₂P), 4.2-3.7 (s a, 6H; ArOCH₂), 3.6-3.2 (m, 4H; P(O)(OCH₂CH₃)₂), 2.1-0.4 (m, 82H; CH(CH₂)₄CH₃, P(O)(OCH₂CH₃)₂, CH, CH₂, C(CH₃)₃).

³¹P-RMN (202 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 25.99, 26.03

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2951, 2920, 2854, 1610, 1487, 1464, 1404, 1388, 1361, 1328, 1263, 1255 $\nu_{st}(P=O)$, 1215, 1198, 1147, 1088, 1045 $\nu_{st}(P-O)$, 969 $\nu_{\delta oop}(C=C-H trans)$, 920, 827 $\nu_{st}(P-O)$, 746, 669, 671.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm) (log ϵ): 680 (5.1), 613 (4.3), 349 (4.8).

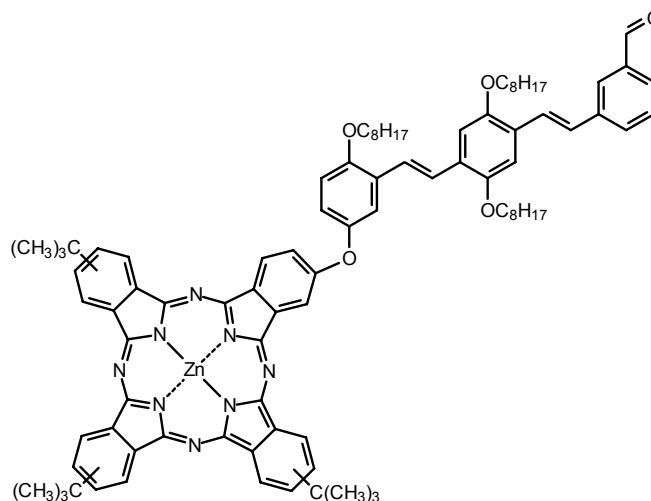
EM (MALDI, ditranol), m/z : 1481-1473 [M]⁺ (37%), 1000-992 [M-(P(O)(OEt)₂)-(3xC₈H₁₇)]⁺ (12%).

EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : (C₈₇H₁₀₉N₈O₇PZn):

Calculada: 1472.7474.

Obtenida: 1472.7443.

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-3-((*E*)-vinilenfenilen-2,5-(di-*n*-octiloxi)-4-((*E*)-vinilenfenilen-3-(formil)))fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2')-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (40)



A una disolución en vigorosa agitación de **39** (58 mg, 0.039 mmol) y 3-(dietoximetil)benzaldehído (16 mg, 0.077 mmol) en 6 mL THF anhidro, se añade una suspensión de *tert*-BuOK (16 mg, 0.141 mmol) en 1.5 mL de THF anhidro, gota a gota bajo atmósfera de argón. La reacción se deja progresar a temperatura ambiente durante 2 h, tras lo cual la disolución se acidifica adicionando 5 mL de una disolución acuosa 0.1 M de HCl y se deja agitando durante 30 min. La suspensión resultante se extrae con Et₂O (2x30 mL) y el extracto orgánico se lava con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x30 mL). La fase orgánica se separa, se seca con Na₂SO₄ y tras filtrado del agente desecante el disolvente se elimina a presión reducida, obteniéndose un sólido verde oscuro. El compuesto deseado se aísla en una columna cromatográfica (SiO₂) empleando hexano/dioxano (3:1) como eluyente. De este modo se obtienen 27 mg (0.019 mmol) (49%) de **40** como un sólido verde oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₆), δ (ppm): 9.7-9.5 (m, 1H; CHO), 9.5-8.8 (m, 8H; Pch), 8.3-8.1 (m, 4H; Pch), 8.0-6.5 (m, 13H; ArH, Ar-CH=CH-Ar'), 4.0-3.4 (m, 6H; ArOCH₂), 2.0-0.6 (m, 72H; CH, CH₂, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2966, 2926, 2858, 1709 ν_{st} (C=O), 1612, 1493, 1425, 1398, 1333, 1254, 1227, 1146, 1092, 1051, 976 $\nu_{\delta \text{ oop}}$ (C=C-H *trans*), 928, 833, 752, 692, 530, 461.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm) (log ϵ): 680 (5.0), 613 (4.4), 407 (h) (4.5), 348 (4.7).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 1461-1453.

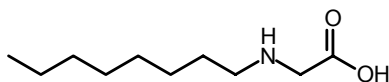
EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) *m/z*: (C₉₁H₁₀₄N₈O₅Zn):

Calculada: 1452.7424.

Obtenida: 1452.7416.

2.6.1.1.2. Síntesis de *N*-octilglicina

N-octilglicina (**41**)³



Una disolución de *N*-*n*-octilamina (11.70 g, 0.09 mol) en una mezcla formada por 14 mL de etanol absoluto y 6 mL de agua desionizada se lleva a 0° C. en un baño de hielo. A esta disolución se añade lentamente (durante 30 min.) ácido yodoacético (3.70 g, 0.02 mol). La reacción se deja proceder a temperatura ambiente durante 12 h., tras lo cual, se vierte sobre 500 mL de acetona y se deja en reposo durante 1 h. Durante este tiempo precipita un sólido blanco, que se filtra, se lava con abundante hexano y se seca a vacío resultando 2.87 g (0.07 mmol) (75%) of *N*-octilglicina (**41**) como un sólido blanco laminar.

Pf : 161-163 °C.

¹H-RMN (300 MHz, D₂O), δ (ppm): 3.66 (s, 2H; NHCH₂CO₂H), 3.10 (t, 2H; CH₂NHCH₂CO₂H), 1.63 (m, 2H; CH₂), 1.35 (m, 10H; CH₂), 0.93 (t, 3H; CH₃).

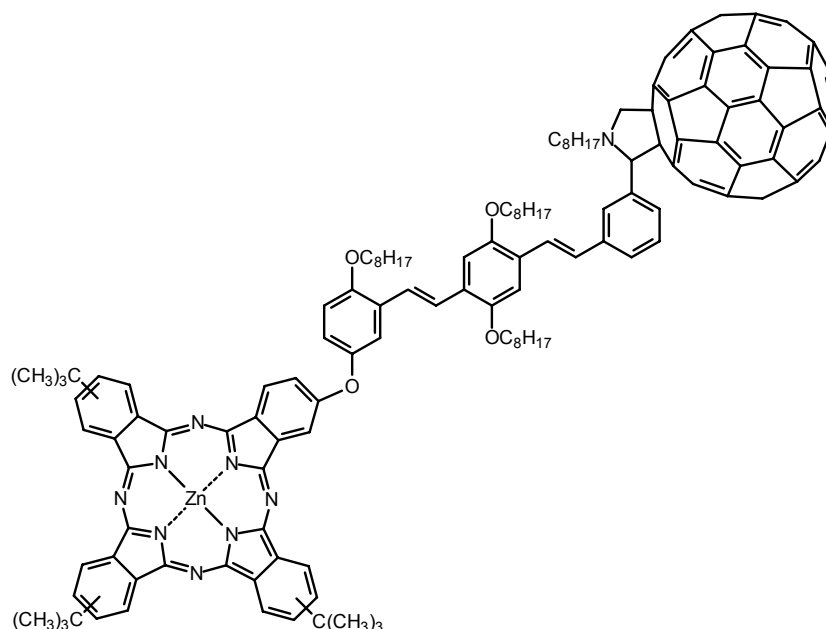
¹³C-RMN (75 MHz, D₂O), δ (ppm): 171.8 (COOH), 49.4 (HNCH₂CO₂H), 47.8 (CH₂NHCH₂CO₂H), 31.3 (CH₂), 28.4 (CH₂), 25.9 (CH₂), 25.8 (CH₂), 22.2 (CH₂), 14.4 (CH₂), 13.6 (CH₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 3414 ν_{st} (N-H) libre, 3198 ν_{st} (N-H) asociado, 3049 ν_{st} (O-H), 2953, 2923, 2854, 1626 ν_{st} (C=O), 1566, 1497, 1470, 1373, 1317, 1155, 1090, 1063, 930, 889, 862, 835, 808, 768, 727, 673, 592, 498.

EM (EI), m/z : 187 [M]⁺ (11%), 142 [MH-CO₂]⁺ (47%), 88 [C₃H₆NO₂]⁺ (100%), 60 M₁ [C₂H₄NO₂]⁺ (25%).

2.6.1.3. Síntesis de una tríada Pc-oPPV-[60]Fullereno

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-3-(vinilenfenilen-2,5-(di-*n*-octiloxi)-4-(vinilenfenilen-3-(*N*-*n*-octil-[60]fulleropirrolidin-2-il)))fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (**42**)



Se disuelven 46 mg (0.021 mmol) de [60]fullereno y 18 mg (0.103 mmol) of *N*-octilglicina (**41**) en 12.0 mL de tolueno anhidro con ayuda de un baño de ultrasonidos. A esta disolución se añade otra, formada por **40** (30 mg, 0.021 mmol) en 8 mL de tolueno anhidro. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 18 h. en atmósfera de argón. Tras el enfriamiento, se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un residuo marrón verdoso. El crudo se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) utilizando un gradiente de polaridad, de tolueno a tolueno/AcOEt (1:1). Resultan 14 mg (0.006 mmol) (29%) de la tríada **42**.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.5-6.6 (m, 25H; PcH, ArH, Ar-CH=CH-Ar'), 5.33 (d, 1H; CHNCH₂), 5.12-4.99 (m, 2H; CHNCH₂), 4.2-3.5 (m, 6H, ArOCH₂), 3.2-2.9 (m, 2H; NCH₂), 2.1-0.6 (m, 87H, CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm) (log ϵ): 681 (4.8), 614 (4.0), 406 (h) (4.3), 330 (4.8), 259 (5.1).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 2308-2298 [M]⁺ (35%), 1586-1578 [M-C₆₀]⁺ (100%), 1000-992 [M-(C₈₃H₁₀₉N₈O₂Zn)-(3xC₈H₁₇)]⁺ (75%).

EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : (C₁₆₀H₁₂₃N₉O₄Zn):

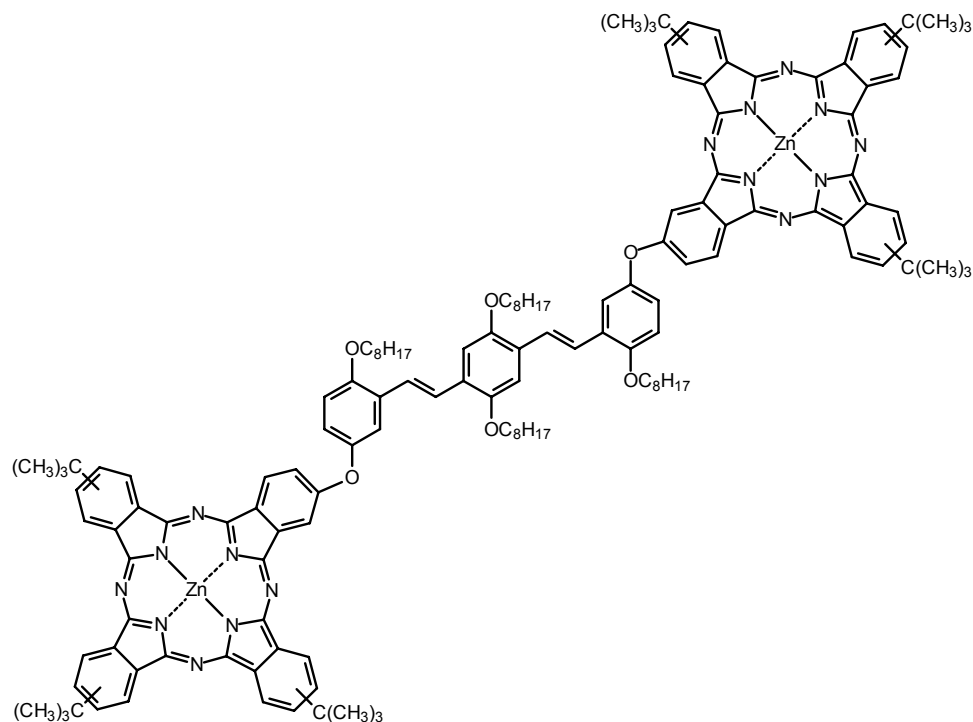
Calculado: 2297.9021.

Obtenido: 2297.8984

2.6.2. Síntesis de los Compuestos de Referencia

2.6.2.1 Síntesis del Compuesto de Referencia Pc-(oPPV)-Pc **43**

2,4-Bis((*E*)-9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-((4-(2-etilhexiloxi)-3-(vinilenfenilen))-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosin-2-ilato(2')-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II))-1,4-di-*n*-octiloxibenceno (mezcla de regioisómeros) (**43**)



A una disolución de **38** (37 mg, 0.037 mmol) y **23** (11 mg, 0.016 mmol) en 7 mL de THF anhidro se añade una suspensión de *tert*-BuOK (8 mg, 0.068 mmol) en 2.0 mL de THF anhidro, gota a gota bajo intensa agitación. La reacción se deja progresar a temperatura ambiente durante 2 h. Desaparecido el producto de partida, se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido de color verde intenso que se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) utilizando una mezcla hexano/dioxano (4:1) como eluyente. De esta manera, se obtienen 29 mg (0.029 mmol) (78%) de la tríada **43** como un sólido azul-verdoso oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.6-6.2 (m, 36H; PcH, ArH, Ar-CH=CH-Ar'), 4.7-4.2 (m, 4H; ArOCH₂), 4.1-3.7 (m, 4H; ArOCH₂), 2.2-0.6 (m, 114H; CH, CH₂, CH₃, C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 2957, 2930, 2870, 1620, 1489, 1402, 1340, 1267 $\nu_{\text{st asim}}$ (C-O-C), 1215, 1155, 1092, 1055 $\nu_{\text{st sim}}$ (C-O-C), 984 $\nu_{\delta \text{ oop}}$ (C=C-H *trans*), 926, 833, 752, 683, 532.

UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} (nm) (log ϵ): 675 (5.1), 612 (4.6), 348 (5.0).

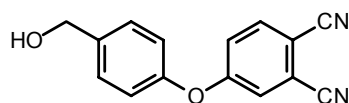
EM (MALDI, ditranol), m/z : 2323-2311 $[\text{M}]^+$ (4%), 1119-1110 $[\text{M}-(\text{C}_{44}\text{H}_{39}\text{OZn})-3\text{x}(\text{C}_8\text{H}_{17})]^+$ (100%).

2.6.2.2. Síntesis del Compuesto de Referencia Pc-[60]Fullereno

2.6.2.2.1. Síntesis de Ftalocianinas Precursoras

2.6.2.2.1.1. Síntesis del Ftalonitrilo 44

4-(4-(Hidroximetil))fenoxiftalonitrilo (44)



Sobre una suspensión de 4-nitroftalonitrilo (1.00 g, 5.77 mmol) y Cs_2CO_3 (3.76 g, 11.54 mmol) en 50 mL of DMF seca, se añade 4-(hidroximetil)fenol (1.43 g, 11.54 mmol) en pequeñas porciones. Se calienta la mezcla a 40 °C en atmósfera de argón durante 24 h. Una vez consumido todo el ftalonitrilo de partida, la suspensión se enfría, se vierte sobre 300 mL de disolución saturada de NaCl y se extrae con Et_2O (5x50 mL). Los extractos orgánicos se juntan y se lavan con una disolución saturada de NaCl (50 mL). Tras secado con Na_2SO_4 y filtración, se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un aceite naranja. El producto se aísla del crudo por cromatografía en columna (SiO_2) empleando AcOEt como eluyente, resultando 0.94 g (3.76 mmol) (65%) de **44** como un aceite anaranjado que solidifica en reposo a un sólido amarillo.

Pf: 75-77°C.

^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.72 (d, 1H, $J_{5-6} = 8.3$ Hz; H-6), 7.47 (d, 2H, $J_{2'-3} = 8.6$ Hz; H-3', H-5'), 7.26 (d, 1H, $J_{3-5} = 2.6$ Hz; H-3), 7.24 (dd, 1H, $J_{5-6} = 8.3$ Hz, $J_{3-5} = 2.6$ Hz; H-5), 7.07 (d, 2H, $J_{2'-3} = 8.6$ Hz; H-2', H-6'), 4.74 (s, 2H; ArCH_2OH), 2.25 (s a, 1H; ArCH_2OH).

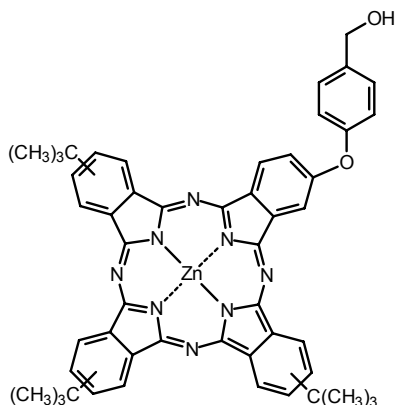
^{13}C -RMN (75.5 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 162.0 (C-4), 152.9 (C-1), 139.3 (C-4), 135.6 (C-6), 129.3 (C-3', C-5'), 121.6 (C-5), 120.8 (C-3), 117.7 (C-2', C-6'), 115.5 (2x CN), 115.1 (C-2), 108.9 (C-1), 68.1 (ArCH_2OH)

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 3472 $\nu_{\text{st}}(\text{O-H})$ libre, [3072, 3045 $\nu_{\text{st}}(\text{O-H})$ asociada], 2945, 2878, 2235 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1603, 1495, 1427, 1263, 1247, 1207, 1099, 1045, 1018, 951, 897, 843.

EM (EI), m/z : 250 $[\text{M}]^+$ (97%), 249 $[\text{M-H}]^+$ (38%), 233 $[\text{M-OH}]^+$ (19%), 221 M_1 $[\text{MH-CH}_2\text{OH}]^+$ (96%), 191 M_2 $[\text{M}_1\text{H-HCN}]^+$ (40%), 107 M_3 $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}]^+$ (100%).

2.6.2.2.1.2. Síntesis de Ftalocianinas Asimétricas

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(hidroximetil)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (45)



Se calienta a reflujo una disolución formada por **44** (430 mg, 1.72 mmol), 4-*tert*-butilftalonitrilo (1,27 g, 6.87 mmol) y Zn(AcO)₂ (631 mg, 3.44 mmol) en 8 mL DMAE bajo atmósfera de argón. Tras la desaparición de los ftalonitrilos de partida se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se vierte sobre 100 mL de agua precipitando un sólido azul. El precipitado se filtra a través de un lecho de celite®, se lava con abundante agua (100 mL), mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL de cada una) y finalmente con MeOH (50 mL). El sólido se recupera redisolviéndolo en THF y tras evaporación del disolvente a presión reducida, se aísla el compuesto deseado por cromatografía en columna (SiO₂) usando hexano/dioxano (2:1) como eluyente. De esta manera, se obtienen 486 mg (0.57 mmol) (33%) de **45** como un sólido brillante azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 9.3-8.6 (m, 8H; Pc-H), 8.4-8.1 (m, 4H; PcH), 7.8-7.5 (m, 4H; ArH), 5.32 (d a, 1H; ArCH₂OH), 4.66 (d a, 2H; ArCH₂OH), 1.9-1.7 (m, 27H; C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 673 (5.3), 608 (4.5), 350 (4.9).

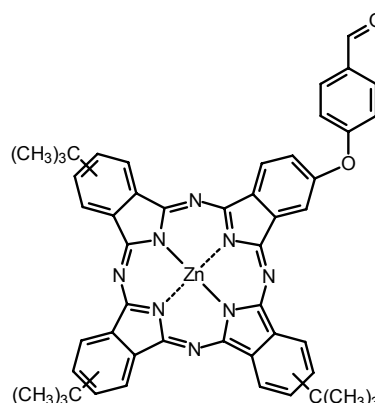
EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 873-866.

EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) *m/z*: (C₅₁H₄₆N₈O₂Zn):

Calculado: 866.30096

Obtenido: 866.30297

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-formil)fenoxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**46**)



A una disolución agitada y homogénea de peryodinano 1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido (IBX) (191 mg, 0.692 mmol) en 69 mL de DMSO, se adiciona a temperatura ambiente y de una sola vez la hidroxifitalocianina **45** 300 mg (0.346 mmol). La reacción se deja proceder a temperatura ambiente durante 5 h., tras lo cual se vierte sobre 200 mL de una disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (3x50 mL). Los extractos orgánicos se reúnen, se lavan con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x60 mL), y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x60 mL). La fase orgánica se separa y se seca con Na₂SO₄. Se elimina el agente desecante por filtración y el disolvente se evapora a presión reducida, obteniéndose un sólido azul intenso que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO₂) usando hexano/dioxano (3:1) como eluyente. Resultan 242 mg (0.148 mmol) (81%) de **46** como un sólido azul oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₈), δ (ppm): 10.1-9.9 (s a, 1H; CHO), 9.3-8.1 (m, 12H; Pch), 7.8-7.6 (m, 4H; ArH), 1.8-1.7 (m, 27H; C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2961, 2907, 2866, 1705 ν_{st}(C=O), 1597, 1485, 1404, 1337, 1247, 1163, 1095, 1055, 947, 831, 758, 696, 530.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 672 (5.4), 607 (4.6), 349 (4.9).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 871-864.

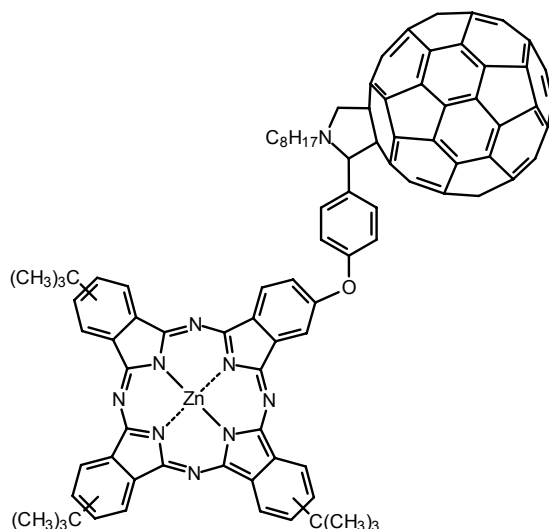
EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) *m/z*: (C₅₁H₄₄N₈O₂Zn):

Calculado: 864.28522

Obtenido: 864.28732.

2.6.2.2.2. Síntesis de la Díada de Referencia Pc-[60]Fullereno 47

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(*N*-*n*-octil-[60]fulleropirrolidin-2-il)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloecosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (47)



Se disuelven [60]fullereno (500 mg, 0.347 mmol) y *N*-octilglicina **41** (130 mg, 0.694 mmol) en 40 mL de tolueno anhidro en un baño de ultrasonidos. A esta disolución se añade otra formada por **46** (100 mg, 0.021 mmol) en 20 mL de tolueno anhidro. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 18 h. en atmósfera de argón. Tras enfriamiento, se evapora el disolvente a presión reducida obteniéndose un residuo marrón verdoso. El crudo se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) utilizando un gradiente de polaridad, de tolueno a tolueno/AcOEt (20:1), resultando 145 mg (0.085 mmol) (73%) de **47** como un sólido verde oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₆), δ (ppm): 9.5-8.7 (m, 8H; Pch), 8.2-8.0 (m, 4H; Pch), 8.0-7.3 (m, 4H; ArH), 5.38 (m, 1H; CHNCH₂), 4.98 (m, 1H; CHNCH₂), 4.09 (m, 1H; CHNCH₂), 3.37 (m, 2H, NCH₂), 2.3-0.8 (m, 42H, (CH₂)₆CH₃, C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF-*d*₆), λ_{max} (nm) (log ϵ): 673 (5.4), 608 (4.6), 348 (5.0), 240 (5.1).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 1717-1709 [M]⁺ (42%), 996-989 [M-C₆₀]⁺ (100%).

EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : (C₁₂₀H₆₃N₉OZn):

Calculado: 1709.44812.

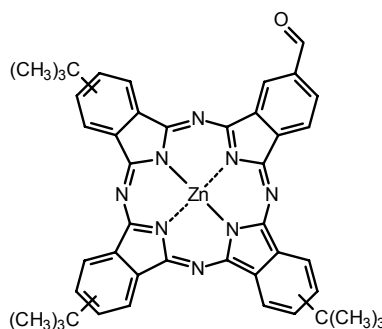
Obtenido: 1709.44415

2.6.3. Síntesis de Sistemas Triples Ftalocianina-Porfirina-[60]Fullereno y Quintuples Ftalocianina-(Porfirina-[60]Fullereno)₂

2.6.3.1 Síntesis de las Tríadas Pc-P-[60]Fullereno

2.6.3.1.1 Síntesis de la Formilftalocianina **48**

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-formil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**48**)



Método A: A una disolución incolora vigorosamente agitada de peryodinano 1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido (IBX) (117 mg, 0.64 mmol) en 45 mL de DMSO se adiciona de una sola vez el alcohol derivado **17** (245 mg, 0.32 mmol). La reacción se deja proceder a la misma temperatura durante 5 h. Completada la oxidación, se adiciona la disolución sobre 200 mL de una disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (3x50 mL). La fase orgánica se separa, se lava con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x60 mL), y con una disolución saturada de NaCl (2x60 mL). La fase orgánica se separa y se seca con Na₂SO₄. Se filtra el desecante y se avapora el disolvente a presión reducida obteniendo un sólido azul intenso que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO₂) usando hexano/dioxano (3:1) como eluyente. De esta manera se obtienen 225 mg (0.29 mmol) (92%) de aldehído **48** como un sólido azul oscuro.

Método B:¹⁹ Se disuelve la ftalocianina **17** (200 mg, 0.260 mmol) en una mezcla formada por 5.2 mL de DMSO y 1.8 mL de trietilamina recién destilados. A esta disolución se le adiciona el aducto Py:SO₃ (150 mg, 0.95 mmol) y la mezcla se calienta a 60 °C durante 20 h. Concluida la reacción, se enfría y se añaden 30 mL de una disolución saturada de NaCl, agitándose vigorosamente durante 30 min. La mezcla se extrae con Et₂O (3x50 mL), los extractos orgánicos se reúnen y se lavan con una disolución de HCl al 5% (3x50 mL) luego con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). La fase orgánica se separa, se seca con MgSO₄, y tras filtración del agente desecante, se elimina el disolvente a presión reducida onteniéndose un sólido azul-verdoso

oscuro que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO_2) empleando hexano/dioxano (3:1) como eluyente. Se obtienen 165 mg (0.216 mmol) (83%) de **48** como un sólido azul.

Pf: > 250 °C.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 10.11 (s a, 1H; CHO), 9.5-8.7 (m, 8H; PcH), 8.5-7.3 (m, 4H, PcH), 1.7-1.5 (s a, 27H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C -RMN (125 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 187.3 (CHO), [153.4, 138.5, 131.8, 128.2, 123.8, 36.0, 32.3, PcH].

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 3416, 2955, 2903, 1697 $\nu_{\text{st}}(\text{C}=\text{O})$, 1611, 1486, 1392, 1331, 1278, 1256, 1180, 1085, 1047, 747.

UV-Vis (CHCl_3), λ_{max} (nm) (log ϵ): 698 (5.0), 670 (5.0), 610 (4.3), 353 (4.8).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 780-773 $[(\text{M}+\text{H})^+]$.

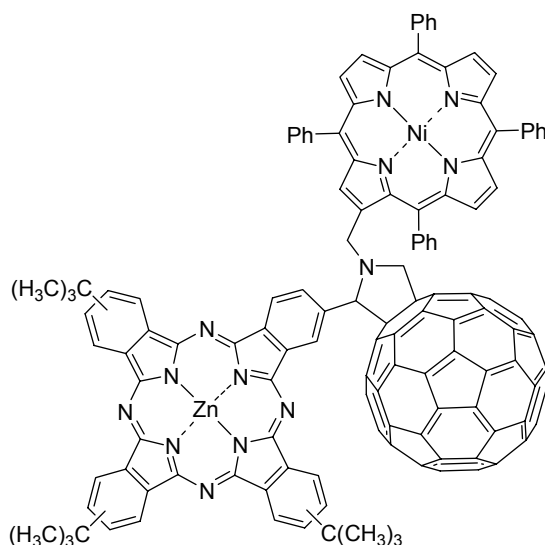
Análisis elemental: $\text{C}_{45}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{OZn}$ (774.24).

Calculado: C 69.81, H 5.21, N 14.47%.

Obtenido: C 69.67, H 5.20, N 14.40%.

2.6.3.1.2. Síntesis de la Tríada 49

9,16,23-Tri-*terc*-butil-2-(*N*-(β -metil-tetra(*meso*-fenil)porfirinato de níquel)-[60]fulleropirrolidin-2-il)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2 $^-$)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32} de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (50**)**



Se calienta reflujo y bajo atmósfera de argón una disolución formada por formilftalocianina **48** (15.0 mg, 0.019 mmol), *N*-porfirinilmetilglicina **49b** (12.3 mg, 0.016 mmol) y

C₆₀ (17.5 mg, 0.024 mmol) en tolueno (15 mL) hasta la desaparición de la porfirina de partida (6 h). Se enfría la mezcla y se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un residuo marrón verdoso que se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando un gradiente de polaridad [Tolueno a Tolueno/AcOEt (95:1)]. **50**, que eluye en segundo lugar tras el exceso de C₆₀, se recristaliza en CHCl₃/MeOH resultando 13 mg (37%) como un sólido verde oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₆), δ (ppm): 8.8-6.2 (m, 39H; PcH, TPPH), 5.6-5.0 (m, 3H; CHNCH₂), 4.2-3.4 (m, 2H; TPP-CH₂), 2.1-1.6 (s a, 27H; C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF-*d*₆), λ_{\max} (nm) (log ϵ): 677 (5.2), 610 (4.5), 531 (4.3), 416 (5.4), 346 (5.0).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 2199-2187 [M]⁺ (100%), 1475-1467 [M-C₆₀]⁺ (22%), 688-683 [NiP]⁺ (59%).

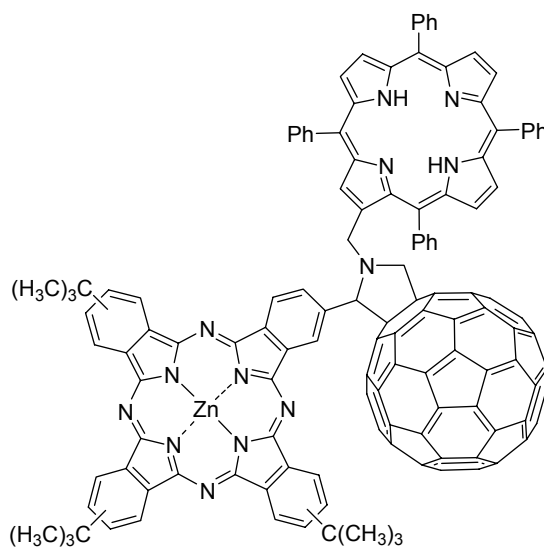
EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) *m/z*: (C₁₅₁H₇₁N₁₃NiZn):

Calculado: 2187.46338.

Obtenido: 2187.45948

2.6.3.1.3. Síntesis de la Triada 50

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(N-(β-metil-tetra(meso-fenil)porfirino)-[60]fulleropirrolidin-2-il)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (**51**)



Sobre una mezcla formada por CH₂Cl₂ y H₂SO₄ (10%) (5 mL) se añade el compuesto **50** (14.0 mg, 0.006 mmol) en pequeñas porciones y se agita intensamente durante 30 minutos. Completada la desmetalación, se vierte la mezcla sobre hielo y se adiciona una disolución

saturada de NaHCO_3 hasta la neutralización total. La suspensión verdosa se extrae con $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (7:3), se seca con MgSO_4 y los disolventes se eliminan a presión reducida. El compuesto **51** se aísla del bruto por recristalización en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ como un sólido verde oscuro, 13 mg (95%).

Pf: > 250 °C.

^1H -RMN (500 MHz, $\text{THF}-d_6$), δ (ppm): 10.0-6.2 (m, 39H; PcH, TPPH), 6.1-5.1 (m, 3H; CHNCH_2), 5.1-4.6 (m, 2H; $\text{TPP}-\text{CH}_2$), 2.1-1.6 (s a, 27H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), -2.3- -2.9 (s a, 2H; TPPH_2).

UV-Vis ($\text{THF}-d_6$), λ_{max} (nm) ($\log \epsilon$): 678 (4.8), 609 (4.2), 553 (4.1), 515 (4.3), 420 (5.5), 349 (4.9).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 2140-2131 $[\text{M}]^+$ (100%), 1418-1411 $[\text{M}-\text{C}_{60}]^+$ (26%).

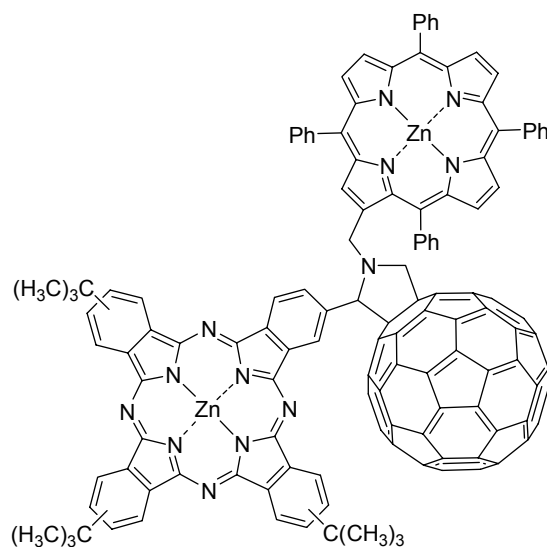
EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : ($\text{C}_{151}\text{H}_{73}\text{N}_{13}\text{Zn}$):

Calculado: 2131.53613.

Obtenido: 2131.53979.

2.6.3.1.4. Síntesis de la Tríada 51

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(*N*-(β -metil-tetra(*meso*-fenil)porfirinato de cinc)-[60]fulleropirrolidin-2-il)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloicosinato-(2 $^-$)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32} de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (**52**)



A una disolución de **51** (8.5 mg, 0.004 mmol) en una mezcla formada por CHCl_3 (3 mL) y MeOH (1 mL), se le adiciona $\text{Zn}(\text{AcO})_2$ (2.2 mg, 0.010 mmol). La mezcla se calienta a reflujo en atmósfera de argón durante 20 minutos, tras lo cual se enfría a temperatura ambiente y se adiciona una disolución saturada de NaHCO_3 . La fase orgánica se separa, se lava con agua y se

seca con MgSO_4 . Tras la eliminación del disolvente a presión reducida, del bruto de reacción se aísla **52** por recristalización en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, resultando 8 mg (91%) como un sólido verde oscuro.

Pf: > 250 °C.

$^1\text{H-RMN}$ (500 MHz, $\text{THF-}d_6$), δ (ppm): 10.0-6.2 (m, 39H; Pch, TPPH), 5.7-4.9 (m, 3H; CHNCH_2), 4.8-4.3 (m, 2H; TPP-CH_2), 2.1-1.6. (m, 27H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

UV-Vis ($\text{THF-}d_6$), λ_{max} (nm) (log ϵ): 677 (5.1), 610 (4.4), 557 (4.2), 424 (5.5), 349 (4.9).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 2206-2193 $[\text{M}]^+$ (100%), 1484-1473 $[\text{M-C}_{60}]^+$ (19%).

EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : ($\text{C}_{151}\text{H}_{72}\text{N}_{13}\text{Zn}_2$):

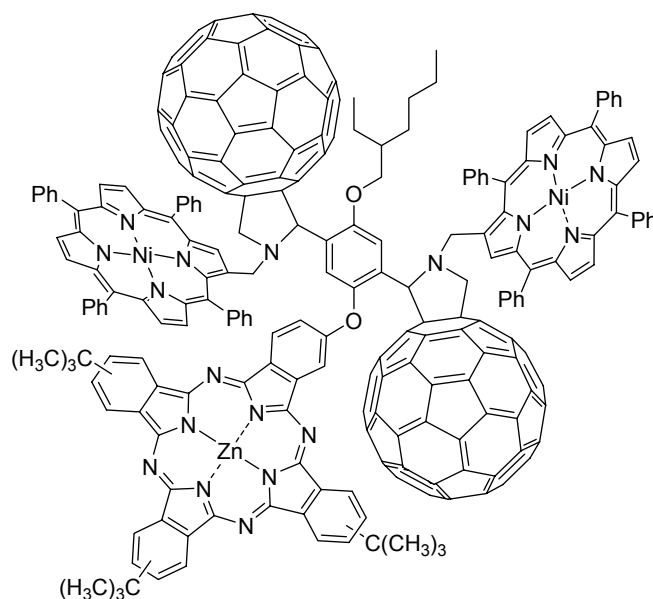
Calculado: 2194.46289.

Obtenido: 2194.46111

2.6.3.2. Síntesis de las Péntadas $\text{Pc-(P-[60]Fullereno)2}$

2.6.3.2.1 Síntesis de la Péntada **53**

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-2,5-bis(*N*-(β -metiporfirinato de níquel)-[60]fulleropirrolidin-2-il)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2')- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32} de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (**53**)



Se calienta reflujo durante 6 h. bajo atmósfera de argón una disolución formada por diformilftalocianina **27** (16.4 mg, 0.016 mmol), *N*-porfirinilmetilglicina **49b** (36.4 mg, 0.048 mmol) y C_{60} (51.8 mg, 0.072 mmol) en tolueno (35 mL). Se enfría la mezcla y el disolvente se evapora

obteniéndose un residuo marrón verdoso que se purifica por cromatografía en columna (SiO_2) empleando un gradiente de polaridad [Tolueno a Tolueno/AcOEt (95:1)]. De esta manera, **53**, eluye en segundo lugar tras el exceso de C_{60} , posteriormente se recrystaliza en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ resultando 34 mg (55%) como un sólido verde oscuro.

Pf: > 250 °C.

^1H -RMN (500 MHz, $\text{THF}-d_6$), δ (ppm): 10.1-6.0 (m, 66H; PcH, TPPH), 5.7-5.1 (m, 6H; CHNCH_2), 4.6-3.8 (m, 6H; ArOCH_2 , TPP-CH_2), 2.2-0.7 (m, 42H; CH, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

IR-TF (KBr) ν (cm^{-1}): 3057, 2955, 2926, 2866, 1611, 1599, 1488, 1350, 1179, 1087, 1007, 795, 750, 700, 528.

UV-Vis ($\text{THF}-d_6$), λ_{max} (nm): 700, 584, 532, 416.

EM (MALDI, ditranol), m/z : 3864-3852 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (18%), 3141-3136 $[\text{M}-\text{C}_{60}]^+$ (3%), 690-682 $[\text{NiP}]^+$ (100%).

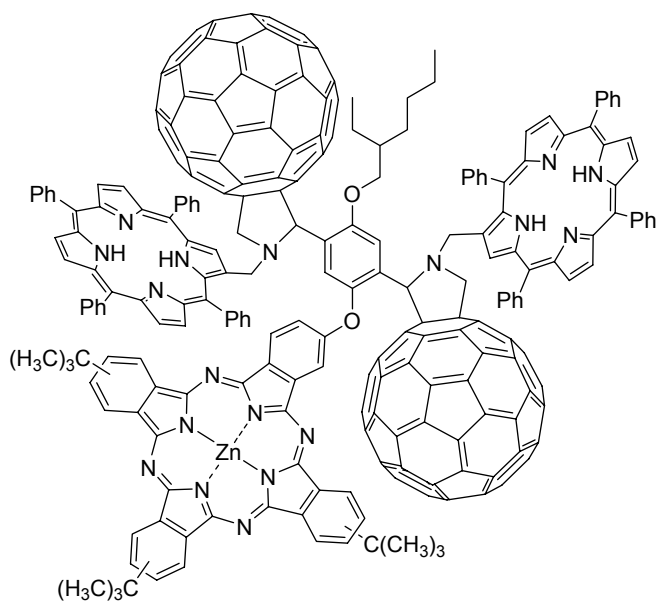
EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : ($\text{C}_{272}\text{H}_{123}\text{N}_{18}\text{Ni}_2\text{O}_2\text{Zn}$):

Calculado: 3856.8120.

Obtenido: 3856.8425.

2.6.3.3.2 Síntesis de la Péntada 54

9,16,23-Tri-*terc*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-2,5-bis(*N*-(β -metiporfirino)-[60]fulleropirrolidin-2-il)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2 $^-$)- N^{29} , N^{30} , N^{31} , N^{32} de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (**54**)



A una mezcla formada por CH_2Cl_2 y H_2SO_4 (10%) (9 mL) se añade el compuesto **53** (12.8 mg, 0.003 mmol) en pequeñas porciones y se agita intensamente durante 30 minutos. Cuando la reacción finaliza, se vierte la mezcla sobre hielo y se adiciona una disolución saturada de NaHCO_3 hasta $\text{pH} \approx 7$. El precipitado verde formado se extrae con $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (7:3), se seca con MgSO_4 y el agente filtrante se elimina por filtración. Se evaporan los disolventes a presión reducida y el compuesto **54** se aísla del bruto de reacción por recristalización en $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$, resultando 7 mg (56%) como un sólido verde oscuro.

Pf: > 250 °C.

^1H -RMN (500 MHz, $\text{THF}-d_6$ / CS_2 (3:1)), δ (ppm): 10.0-6.1 (m, 66H; PcH, TPPH), 5.7-5.1 (m, 6H; CHNCH_2), 4.6-3.8 (m, 6H; ArOCH_2 , TPP-CH_2), 2.2-0.7 (m, 42H, CH, CH_2 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$) -2.5 a -3.0 (m, 4H; TPPH_2).

UV-Vis ($\text{THF}-d_6$), λ_{max} (nm): 700, 593, 545, 517, 421.

EM (MALDI, ditranol), m/z : 3751-3739 $[\text{M}]^+$ (33%), 3028-3022 $[\text{M}-\text{C}_{60}]^+$ (4%) 631-627 $[\text{P}]^+$ (100%)

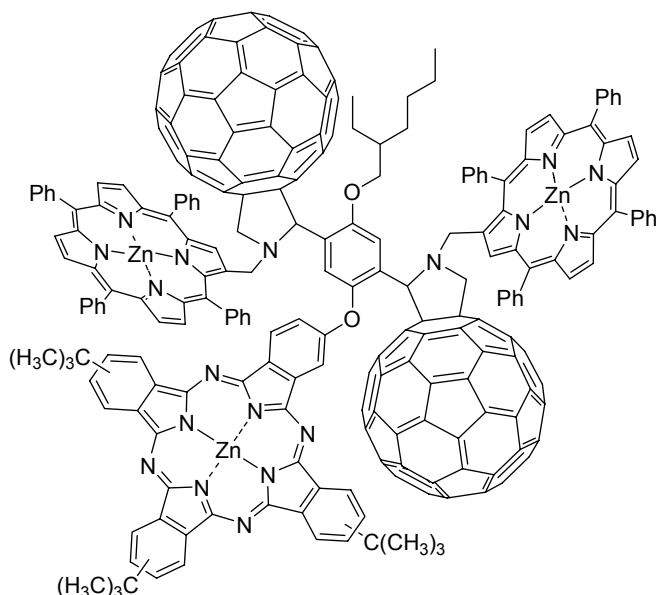
EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : ($\text{C}_{272}\text{H}_{126}\text{N}_{18}\text{O}_2\text{Zn}$):

Calculado: 3743.9680.

Obtenido: 3743.9843

2.6.3.4.3 Síntesis de la Péntada 55

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-(2-etilhexiloxi)-2,5-bis(*N*-(β -metiporfirinato de cinc)-[60]fulleropirrolidin-2-il)fenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros y estereoisómeros) (**55**)



Se calienta reflujo y bajo atmósfera de argón una disolución formada por diformilftalocianina **27** (8.9 mg, 0.009 mmol), *N*-porfirinilmetilglicina **49a** (20.0 mg, 0.027 mmol) y C₆₀ (37.6 mg, 0.054 mmol) en clorobenceno (20 mL) durante 7 días. Se deja enfriar la mezcla y tras eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo marrón verdoso se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando un gradiente de polaridad [Tolueno a Tolueno/AcOEt (95:1)]. La fracción que eluye en segundo lugar, tras el exceso de C₆₀ corresponde a **55**. Después de la recrystalización en CHCl₃/MeOH resultan 5 mg de **55** (15%) como un sólido verde oscuro.

¹H-RMN (500 MHz, THF-*d*₆ / CS₂ (2:1)), δ (ppm): 9.8-6.0 (m, 66H; PcH, TPPH), 5.8-5.0 (m, 6H; CHNCH₂), 4.8-3.7 (m, 6H; ArOCH₂, TPP-CH₂), 2.2-0.7 (m, 42H, CH, CH₂ C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF-*d*₆), λ_{max} (nm): 700, 627, 601, 552, 424.

EM (MALDI, ditranol), m/z : 3882-3864 [M+H]⁺ (9%), 3157-3150 [M-C₆₀]⁺ (3%) 695-688 [ZnP]⁺ (100%).

EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : (C₂₇₂H₁₂₃N₁₈O₂Zn₃):

Calculado: 3869.7986.

Obtenido: 3869.8325.

Capítulo 3

Síntesis de Ftalocianinas Portadoras de Grupos Ácido Carboxílico con Aplicaciones en Células Solares Híbridas y en Materiales Multifuncionales

3.1. Introducción

3.2. Síntesis de Carboxiftalocianinas

3.3. Aplicación de Carboxiftalocianinas en Células Solares Híbridas

Artículo Científico: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8358

3.4. Aplicación de Carboxiftalocianinas para la Construcción de Geles Orgánicos e Imanes Moleculares

3.5. Resumen y Conclusiones

3.6. Parte Experimental

3.1.1 Introducción

Durante los últimos años se ha incrementado el interés por la síntesis, estudio y aplicación de las propiedades: conductividad, superconductividad, propiedades ópticas no lineales, magnéticas... que muestran los materiales híbridos multifuncionales constituidos por dos o más entidades.¹ En ellos, cada una de las unidades que los componentes poseen propiedades coexistentes y cooperativas presentes en las unidades independientes. Uno de las formas para su obtención implica la integración de los componentes con distintas propiedades físicas o físico-químicas. Así, ambos componentes son cuasiindependientes y las propiedades físicas que presentan por separado se conservan en el sistema final. Otra posibilidad de obtención trae consigo el acoplamiento favorecido de una de las unidades por la presencia de la otra resultando en un efecto sinérgico en su magnitud y características.

Derivados de ácido carboxílico

Las compuestos químicos portadores de grupos funcionales de tipo ácido carboxílico, tanto naturales como sintéticos, constituyen una clase de sustancias con un elevado rango de propiedades y aplicaciones dentro de la industria, de las ciencias médica,^{2s} farmacéutica y biológica^{2c,d,i,r} o de la ciencia de materiales.^{2a,b,f-h,j-p} En esta última, su versatilidad química y su capacidad de interacción supramolecular con otras entidades ha propiciado su utilización en la separación química selectiva,^{2k} reconocimiento molecular,^{2e} modificación de superficies, fabricación de *composites*,^{2j}

¹ E. Coronado, A. Forment-Aliaga, J. R. Galán-Mascarós, C. Jiménez-Saiz, C. J. Gómez-García, E. Martínez Ferrero, A. Nuez, F. M. Romero, *Solid State Sciences* **2003**, *5*, 917.

² a) B. S. Church, H. Halvorson, *Nature* **1959**, *183*, 124. b) L. Chung, K. S. Rajan, E. Merdinger, N. Crecz, *Biophys. J.* **1971**, *11*, 469. c) Y. Pocker, C. T. O. Fong, *Biochemistry* **1980**, *19*, 2045. d) G. Scapin, S. G. Reddy, R. Zheng, J. S. Blanchard, *Biochemistry* **1997**, *36*, 15081. e) N. Pelizzi, A. Casnati, A. Friggeri, R. Ungaro, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 1307. f) S. Sun, C. B. Murray, *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4325. g) L. Sudheendra, A. R. Raju, *Bulletin of Materials Science* **1999**, *22*, 1025. h) D. Lu, . P. ong, j. Appl. Polymer Sci. **1999**, *74*, 399. i) N. Okabe, N. Oya, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, 1416. j) Y. Gotosh, R. Igarashi, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu, S. Deki, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 2548. k) Y. Shimuzo, J. Hatano, T. Hyodo, M. Egashira, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, *83*, 2793. l) S. W. Han, S. W. Joon, T. H. Kim, Y. Kim, K. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *247*, 11987. m) Y. Kim, E. Lee, D. Y. Jung, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2684. n) T. V. Vijaya Kumar, S. Prabhakar, G. Bhaskar Raju, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *247*, 275. o) D. S. Martin, *Surface Science* **2003**, *536*, 15. p) D. S. Martin, R. J. Cole, *Surface Science* **2003**, *539*, 171. q) N. Wu, L. Fu, M. Su, M. Aslam, K. C. Wong, V. P. Dravid, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 383. r) C. Serre, J. Marrot, G. Ferey, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 654. s) H. Chen, S. Zhong, K. L. Wooley, D. J. Pochan, *Science* **2007**, *317*, 647.

surfactantes^{2f,j,l,n,q} y adhesivos industriales,^{2h} así como en nanolitografía y en la preparación de sustancias conductoras de la electricidad y/o magnéticas.^{2m}

Dentro del ámbito de la Ciencia de Materiales y durante la última década, se ha prestado una importante atención al diseño, preparación y estudio de derivados de ácido carboxílico capaces de constituir, entre otros, pigmentos para células solares híbridas.

Células Solares Sensibilizadas por un Colorante (Células Híbridas o Grätzel)

Uno de los principales problemas a los que se enfrenta en los últimos años la sociedad moderna es el abastecimiento de la creciente demanda energética. Las estimaciones mas favorecedoras auguran la duplicación de la demanda energética durante los próximos 50 años, lo que agrava enormemente el lento pero acuciante agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, que cubren el 80% de las necesidades energéticas actuales. Problemas adicionales que apelan al sentimiento ecologista de la sociedad como la polución, el efecto invernadero o los vertidos de petróleo durante su refinado y transporte, así como la conflictividad de las zonas productoras han motivado a dirigentes políticos, tecnólogos y científicos³ a la búsqueda de sustitutos energéticos capaces de cubrir la demanda de energía respetando el medio ambiente.

Las fuentes renovables de energía se han convertido en la opción más plausible, ya que se basan en la transformación de energía natural en energía eléctrica mediante fenómenos físicos o físico-químicos que no generan residuos y se ven menos influenciadas por factores territoriales. De todas ellas, la energía eólica la hidráulica y la solar fotovoltaica son con mucho las más útiles y prometedoras, de hecho en la actualidad suponen más del 7% del total de la energía producida en España, el 7% de la producida en Europa y casi del 8% a nivel mundial.⁴

La energía solar se presenta como la alternativa más viable para paliar, al menos en parte, el problema de abastecimiento energético al que se enfrenta el hombre. Esta afirmación es una consecuencia de la gran energía que nos llega del sol,

³ R. E. Smalley, *MRS Bulletin* **2005**, 30 june, 412.

⁴ a) Asociación de la Industria Fotovoltaica, ASIF; <http://www.asif.org/principal.php?idseccion=236> b) Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas, CIEMAT <http://www.energiasrenovables.ciemat.es/especiales/energia.htm> c) Wikipedia, la enciclopedia libre: http://www.es.wikipedia.org/w/index.php?title=Energ%C3%ADas_renovables_en_la_Uni%C3%B3n_Europea

concretamente 3×10^{24} julios/año a nivel mundial, y que supone 10.000 veces el consumo energético actual. Para satisfacer la demanda de energía hoy en día, de manera comparativa, bastaría con utilizar el 0.1% de la superficie terrestre con paneles fotovoltaicos como los actuales con una eficiencia de tan solo el 10%.⁵

Hasta la fecha, las células solares fotovoltaicas más eficientes están basadas en paneles de silicio monocristalino ultrapuro (> 99.9999999%) con el que se alcanzan eficiencias globales, η_{global} , cercanas al 20%; esto es, son capaces de interconvertir el 20% de los fotones de la radiación solar incidente en energía eléctrica útil. El principal inconveniente de este material es su elevado coste de fabricación a alta pureza y sobre todo al proceso de cristalización (65-120 dólares/Kg)⁴ que no lo hace tan competitivo económicamente frente a las energías convencionales. Existen otros dos tipos de silicio denominados policristalino y amorfo, que mantienen el grado de pureza pero no el de cristalinidad y que por tanto son más económicos. El silicio policristalino y el amorfo presentan unas eficiencias globales menores. Tanto el silicio monocristalino como el policristalino son los que comúnmente se emplean en los dispositivos fotovoltaicos de satélites aeroespaciales, *huertas solares*, parques fotovoltaicos, techos de grandes empresas, algunos edificios públicos, viviendas particulares e invernaderos, mientras que el uso del silicio amorfo está decayendo paulatinamente por la relación coste/eficiencia.

Los principales inconvenientes de los dispositivos que emplean silicio son: i) la reducida extensión de material que se puede obtener en forma de obleas con un grosor y pureza útiles; ii) coste de obtención y cristalización; iii) bajísima procesabilidad del material a la hora de disponerlo en el dispositivo sobre el que desarrollará la función; iv) nula flexibilidad y elasticidad a la hora de adaptarse sobre superficies curvas o flexibles, y v) fotodegradación a largo plazo por efecto Staebler-Wronski, especialmente en el silicio amorfo.

Como se comentó en las introducciones del *Capítulo 1* (pág. 69-74) y del *Capítulo 2* (pág. 142-143) las *células solares orgánicas* se presentan como alternativas potenciales al silicio. Dos de estas alternativas, las *células solares orgánicas* (o *poliméricas*) y las *células solares moleculares* presentan buenas cualidades como, la modulación de sus propiedades electroópticas por síntesis química, elevada procesabilidad, bajo coste y fácil disposición por diferentes técnicas sobre extensas superficies. Sin embargo, poseen claros inconvenientes como eficiencias globales η_{global} bajas (máximo del 5% para las primeras)⁶ y modestas durabilidades, que las

⁵ M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 6841.

⁶ M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.

alejan de ser serios candidatos comerciales. Existe una tercera alternativa constituida por las *células solares híbridas* (o células Grätzel)⁷ conocidas también como células solares sensibilizadas por un colorante, DSSC (*Dye-Sensitised Solar Cells*). Estos dispositivos han demostrado una adecuación como células solares robustas, eficientes y baratas, para la aplicación práctica.⁸

Las DSSC se basan en una película de semiconductor cristalino mesoporoso, generalmente TiO₂ (anatasa), -aunque también se ha empleado ZnO, SnO₄, Nb₂O₅- que presentan una enorme superficie fractal sobre la que puede anclarse una elevada concentración de colorante orgánico o metaloorgánico en forma de monocapa. El TiO₂ sensibilizado se encuentra interpenetrado por un *medio transportador de huecos* (MTH o HTM en inglés) que puede ser un electrolito en disolución, un material sólido o uno cuasisólido (organogel). Como se muestra en la *Figura 108*,⁹ la fotoexcitación del colorante al irradiar con luz UV-Vis. conduce a la inyección de electrones desde el LUMO del colorante a la banda de conducción del TiO₂ creándose el estado con separación de carga requerido; simultáneamente, el estado neutro del colorante es regenerado por reacción redox con el MTH que evita la retrodonación del electrón hacia el colorante. El par redox que compone el MTH es regenerado a su vez por el electrodo de Pt. El cierre del circuito permite la conducción de las cargas con un voltaje correspondiente a la diferencia entre el nivel de Fermi del electrón en el sólido y el potencial redox de la sustancia que compone el MTH. En conjunto, estos dispositivos producen energía eléctrica a partir de la luz con la que se irradia a través de transformaciones químicas no permanentes.

⁷ a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737. b) M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.

⁸ a) M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, en *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 9 (Eds. J. A. McClaverty, T. J. Meyer), Elsevier Dordrecht, 2004, cap. 16. b) Serie de artículos especiales en *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1161. c) M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 4, 145.

⁹ Las flechas verdes representan los procesos causantes del efecto fotovoltaico (k_1 : inyección de carga, k_2 : regeneración del colorante D, k_3 : recolección de electrones en el electrodo del semiconductor y k_4 : recolección de carga en el electrodo de Pt), mientras las rojas representan los mecanismos de pérdida por desactivación (k_5 : recombinación de carga con el MTH, k_6 : recombinación de carga con la especie oxidada del colorante D⁺, k_7 : desactivación del estado excitado del colorante D^{*}).

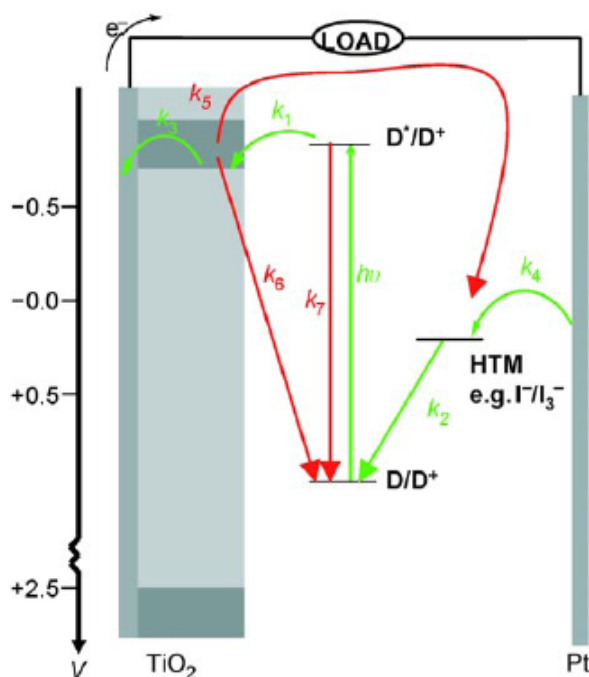


Figura 108. Representación de los procesos foto-físicos en un dispositivo de tipo DSSC.

Hasta la fecha, la DSSC más eficiente ha sido obtenida por M. Grätzel con la mayor η_{global} , superior al 11%^{4,10} sin presentar inestabilidad aparente durante 12000 h. de exposición continua con luz intensa.^{10a} Las modificaciones que con posterioridad se han venido realizando no han superado en ningún caso el 10%, pero aun así son lo suficientemente altas para tener aplicación comercial útil.

La eficiencia de corriente por fotón incidente, IPCE (*Incident Photon to Current Efficiency*) conocida también como eficiencia cuántica externa, EQE (*External Quantum Efficiency*), da una idea de la eficiencia de la DSSC en función de la longitud de onda de la luz incidente y relaciona el número de electrones medidos como fotocorriente a través del circuito externo de la célula dividida por el flujo de fotones monocromático que incide sobre la célula fotovoltaica (Ec. 12):

$$\text{IPCE}(\lambda) = \text{LHE}(\lambda) \cdot \Phi_{\text{inj}} \cdot \eta_{\text{coll}}$$

Ec. 12

¹⁰ a) A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber, *Prog. Photovoltaics* **2001**, 9, 425. b) R. Plass, S. Pelet, J. Krueger, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7578. c) M. K. Nazeeruddin, R. Splivallo, P. Liska, P. Comte, M. Grätzel, *Chem. Commun.* **2003**, 1456. d) A. Leute, *Physik in Unserer Zeit* **2004**, 35, 206. e) M. Grätzel, *Photochem. Photobiol. A* **2004**, 164, 3.

$LHE(\lambda)$ es la eficiencia recolectora de radiación de longitud de onda λ por el colorante, Φ_{inj} es el rendimiento cuántico de la inyección de electrones, e indica la fracción de fotones absorbidos por el colorante que son convertidos en los electrones inyectados a la banda de conducción del semiconductor, y η_{coll} es la eficiencia en la recolección de electrones.

$$\eta_{global} = I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF / I_s$$

Ec. 13

Por otra parte, la eficiencia de conversión global de una DSSC viene dada como el cociente entre el producto de la densidad de corriente medida en condiciones de cortocircuito (I_{sc}), el voltaje a circuito abierto (V_{oc}), el factor de llenado (FF) (*Fill Factor*) de la célula, y la intensidad de luz incidente (I_s) (Ec. 13). Siendo I_s igual a la intensidad lumínica que recibe un punto de la superficie terrestre situado a 48.2° con respecto a la perpendicular (*Figura 109*), y cuyo valor numérico es $1.000 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Estos valores se abrevian con las siglas A.M. 1.5 y se conocen como condiciones de *un sol*.

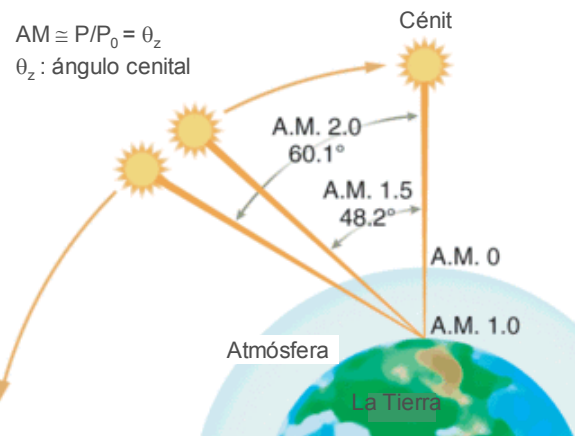


Figura 109. Representación de la potencia de iluminación de la superficie terrestre.

Tras el diseño inicial y perfeccionamiento de DSSCs por M. Grätzel, en la actualidad se está llevando a cabo un gran número de modificaciones con el fin de alcanzar eficiencias globales superiores al 11% y de mejorar los aspectos que permitan su manufactura y explotación comercial. Las principales variaciones implican modificaciones en el semiconductor cristalino, el electrolito redox o el tipo de colorante:

- **MTH:** El sistema de DSSC desarrollado por Grätzel emplea como electrolito redox el sistema triyoduro/yoduro (I_3^-/I^-) disuelto en un disolvente volátil, lo que reduce la estabilidad del sistema a largo plazo por evolución de I_2 y corrosión parcial del electrodo de Pt. Además requiere una célula herméticamente sellada para evitar la evaporación del disolvente, lo que complica la manufactura.¹¹ Por ello, se ha sustituido este sistema redox por organogeles,¹¹ pequeñas moléculas orgánicas,^{12a} materiales inorgánicos,^{38b} así como por sistemas redox $Co(II)/Co(III)$,^{12c} $Se(CN)^-/Se(CN)_3^-$,^{12e} líquidos iónicos,^{12e} cristales plásticos^{12f} o polímeros orgánicos.^{12d,f,g} Sin embargo, las η_{global} son marcadamente más reducidas a las del diseño original, debido a factores como una reducida movilidad de huecos, cinéticas lentas de transferencia electrónica y contacto poco efectivo colorante/interfase del MHT.
- **Colorantes:** Deben presentar elevadas estabilidad fotoquímicas, en lo relativo a la transferencia electrónica desde el estado triplete. Las diferentes modificaciones se han centrado en el cambio de los ligandos, el metal o los sustituyentes en pigmentos derivados de metales de transición.¹³ Este estudio sistemático ha permitido desarrollar nuevos colorantes basados en pigmentos mono⁵ y polinucleares¹⁴ de metales de transición.¹⁵ A parte de estos metales

¹¹ P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, M. Grätzel, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 402.

¹² a) J. Krüger, R. Plass, L. Cevey, M. Piccirelli, M. Grätzel, U. Bach, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, 79, 2085. b) Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sutamto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, *Langmuir* **2003**, 19, 3572. c) H. Nusbaumer, S. M. Zakeeruddin, J.-E. Moser, M. Grätzel, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3756. d) Y. Saito, T. Azechi, T. Kitamura, Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1469. e) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7164. f) P. Wang, Q. Dai, S. M. Zakeeruddin, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13590. g) M.-S. Kang, J. H. Kim, Y. J. Kim, J. Won, N.-G. Park, Y. S. Kang, *Chem. Commun.* **2005**, 889. h) M.-S. Kang, J. H. Kim, Y. S. Kang, *Chem. Commun.* **2005**, 2686.

¹³ a) R. Argazzi, N. Y. M. Iha, H. Zabri, F. Odobel, C. A. Bignozzi, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1299. b) L. Spiccia, G. B. Deacon, C. M. Kepert, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1329. c) A. S. Polo, M. K. Itokazu, N. Y. M. Iha, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1343.

¹⁴ C. A. Bignozzi, R. Argazzi, C. J. Kleverlaan, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 87.

¹⁵ Para Cu(I): N. Alonso-Vante, J. F. Nierengarten, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1994**, 1649.; Re(I): G. M. Hasselmann, G. J. Meyer, *Z. Phys. Chem.* **1999**, 212, 39.; Ru(II): A. Islam, H. Sugihara, K. Hara, L. P. Sinh, R. Katoh, M. Yanagida, Y. Takahashi, S. Murata, H. Murata, H. Arakawa, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, 145, 135.; Fe(II): P. M. Jayaweera, S. S. Palayangoda, K. Tennakone, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, 140, 173.; Os(II): R. Argazzi, G. Larramona, C. Contado, C. A. Bignozzi, *J.*

se ha preparado un gran número de colorantes basados en moléculas orgánicas como indolinas,^{16a} cumarinas,^{16b} escuarainas,^{16c} y hemiazinas,^{16d} así como colorantes orgánicos conjugados de tipo dador/aceptor. Sin embargo, en ningún caso se ha sobrepasado una η_{global} del 8%, de manera similar a lo expuesto anteriormente.

Por reacción de esterificación se ancla el colorante al óxido de titanio a partir de un colorante convenientemente sustituido por un grupo de tipo ácido carboxílico, ácido fosfónico, o hidroximato.¹⁷ De este modo, se favorece una eficiente inyección electrónica hacia el semiconductor inorgánico y permite que haya un acoplamiento electrónico intenso.¹⁸ Para que se produzca la inyección, el LUMO del colorante debe estar situado energéticamente por encima de la banda de conducción (BC) del semiconductor nanocristalino, para así asegurar una inyección eficiente. Por otra parte el HOMO debe situarse energéticamente por debajo del potencial de reducción del MTH para que el colorante oxidado se regenere tras la transferencia electrónica. El pigmento debe absorber de forma eficiente (elevados coeficientes de extensión molar)¹⁹ la radiación solar, preferiblemente en la región del rojo y del infrarrojo cercano (donde se encuentra el máximo de emisión del flujo de radiación solar) (*Figura 110*) cubriendo el mayor rango posible de longitudes de onda. La transferencia electrónica desde el colorante al TiO₂ debe ser lo suficientemente rápida para poder competir con la desactivación del estado excitado.

Photochem. Photobiol. **2004**, *164*, 15.; Pt(II): E. A. M. Geary, L. J. Yellowlees, L. A. Jack, I. D. H. Oswald, S. Parsons, N. Hirata, J. R. Durrant, N. Robertson, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 242.

¹⁶ a) T. Horiuchi, H. Miura, K. Sumioka, S. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12218. b) K. Hara, Z.-S. Wang, T. Sato, A. Furube, R. Katoh, H. Sugihara, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15476. c) S. Alex, U. Santhosh, S. Das, *J. Photochem. Photobiol. A* **2005**, *172*, 63. d) Y.-S. Chen, C. Li, Z.-H. Zeng, W.-B. Wang, B.-W. Zhang, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1654.

¹⁷ a) P. Wang, C. Klein, J. E. Moser, R. Humphrey-Baker, N.-L. Cevey-Ha, R. Charvet, P. Comte, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 17553. b) X. Greiger, R. Agrell, J. Lindgren, A. Hagfeldt, *Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 23.

¹⁸ D. F. Watson, G. J. Meyer, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, *56*, 119.

¹⁹ a) Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 773. b) L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphrey-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, S. Ito, S. Uchida, M. Grätzel, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 813.

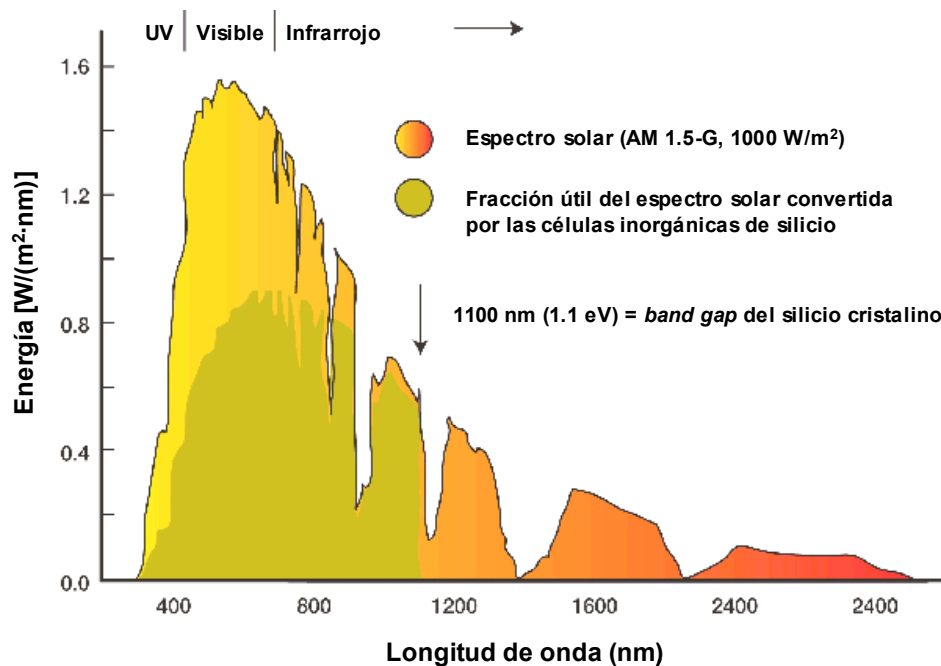


Figura 110. Representación de la potencia del flujo de emisión de la radiación solar en la superficie terrestre en función de la longitud de onda.

Los colorantes usados más frecuentemente pertenecen a la familia de complejos de Ru(II) sustituidos por ligandos bipyridina.²⁰ Dentro de este grupo están los derivados representados en la Figura 111 conocidos por sus códigos abreviados N-3 y N-719, con los que se han alcanzado valores de η_{global} en torno al 10%.^{20b} Uno de los compuestos más interesantes es el conocido como "pigmento negro".^{20a,b} El pigmento negro está formado por una serie de moléculas interconvertibles en función del pH (en la Figura 112 está representado el derivado mayoritario a pH > 5). En este caso, la sustitución de un ligando bipyridina por un ligando terpiridilo que presenta una conjugación electrónica extendida le confiere la capacidad de absorber de luz en el rango comprendido entre 400-700 nm, que se traduce en elevados valores de IPCE aunque con eficiencias globales referibles a los de los dos ejemplos anteriores.

²⁰ a) M. K. Nezeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382. b) M. K. Nezeeruddin, P. Péchy, T. Renouard, S. M. Sakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, V. Shclor, L. Spiccia, G. B. Deacon, C. A. Bignozzi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1613. c) S. Nakade, W. Kubo, Y. Saito, T. Kanzaki, T. Kitamura, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14244.

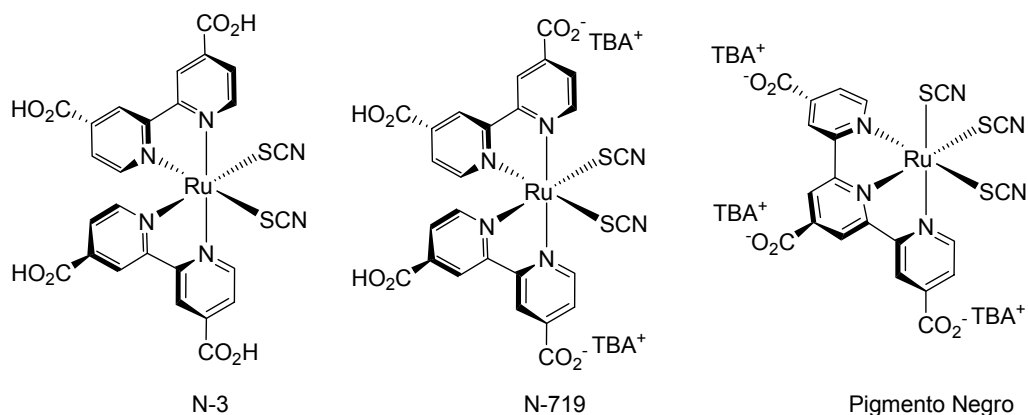


Figura 111. Representación de la estructura química de los complejos de Ru(II) más comúnmente empleados en células tipo Grätzel.

El proceso de transferencia electrónica se produce por inyección ultrarrápida a la banda de conducción del semiconductor inorgánico, cumpliendo la dinámica de transferencia electrónica en términos de la teoría de Marcus de la transferencia electrónica no adiabática,²¹ generando el estado con separación de carga *colorante*⁺/TiO₂⁻.²² La transferencia generalmente consta de dos pasos; en un primer paso la transferencia se produce desde el HOMO, localizado sobre los ligandos más electrón-dadores y el metal central, hacia el LUMO, localizado preferentemente sobre los ligandos bipyridina con los que se une al semiconductor. El segundo paso consiste en la transferencia electrónica desde estos ligandos al TiO₂. Se ha comprobado que la densidad de carga positiva del catión radical del pigmento generado se distribuye preferentemente sobre los ligandos electrón dadores²³ (ligandos SCN en el caso de N-3 y N-719) situados en posición opuesta al TiO₂, y que conduce a un HOMO separado a larga distancia del semiconductor, lo que reduce el acoplamiento de la reacción inversa de recombinación de carga.²⁴ De hecho, la relación entre la separación espacial y la constante del proceso de recombinación de carga es prácticamente independiente del factor termodinámico, como se demuestra a partir del potencial de

²¹ a) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta*, **1985**, 811, 265. b) C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, 355, 796. c) S. Fukuzumi, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, 1, 609. d) N. A. Anderson, T. Lian, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2005**, 56, 491.

²² A) G. Benko, J. T. Kallioinen, P. Myllyperkiö, F. Trif, J. R. I. Korpi-Tommola, A. P. Yartsev, V. Sundström, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 2862. b) A. Furube, R. Katoh, K. Hara, T. Sato, S. Murata, H. Arakawa, M. Tachiya, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 16406.

²³ a) R. Argazzi, C. A. Bignozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11815. b) J. N. Clifford, G. Yahioğlu, R. L. Milgrom, J. R. Durrant, *Chem. Commun.* **2002**, 1260.

²⁴ J. R. Durrant, S. A. Haque, E. Palomares, *Chem. Commun.* **2006**, 3279.

reducción del catión radical del colorante.²⁵ En los derivados de Ru(II) se ha observado una inyección electrónica en la escala del femtosegundo desde el estado excitado singlete, y del orden de picosegundos desde el estado triplete.²⁶ El proceso de inyección alcanza algunas veces un Φ_{inj} del 100%, puesto que el tiempo de desactivación del estado excitado del colorante alcanza la decena de nanosegundos. Por ello, una inyección más rápida que unos pocos nanosegundos no conduce a ningún tipo de beneficio, este fenómeno es conocido como “redundancia cinética”. El factor que determina de manera decisiva el proceso total y la constante de recombinación de carga (íntimamente relacionada con la constante de transferencia de carga) es el acoplamiento o fortaleza de la comunicación electrónica colorante/TiO₂.²⁷ De hecho, una célula puede optimizarse disminuyendo la “redundancia cinética” puesto que una inyección electrónica muy rápida aumenta la probabilidad de la recombinación, por ello, una inyección más lenta es suficiente (sobre 100 veces el tiempo de desactivación del estado excitado del colorante). Siendo este último factor el más importante a la hora de obtener buenas eficiencias globales de conversión con este tipo de dispositivos DSSC.

Como se detalló anteriormente, los colorantes derivados de complejos de rutenio son buenos fotosensibilizadores en el rango del visible, pero muestran bajos valores de IPCE en la región del espectro electromagnético del rojo e infrarrojo cercano. Otra de las líneas de investigación actuales pretende dirigir el desplazamiento del rango de absorción de diferentes tipos de colorantes hacia dicha región del espectro.^{5,28} En todos estos estudios no se pueden olvidar los valores de las energías relativas HOMO/LUMO que se obtienen de la selección de estructuras y su modificación química en lo relativo a la inyección electrónica y a la regeneración del colorante por el par redox.

²⁵ J. N. Clifford E. Palomares, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. Nelson, X. Li, N. J. Long, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5225.

²⁶ G. Benko, J. Kallioinen, J. E. I. Korppi-Tommola, A. P. Yartsev, V. Sundström, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 489.

²⁷ S. A. Haque, E. Palomares, B. M. Cho, A. N. M. Green, N. Hirata, D. R. Klug, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3456.

²⁸ N. Robertson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 2338.

Aplicación de Ftalocianinas a las Células Fotovoltaicas de tipo Grätzel:

Una de las soluciones más atractivas, en cuanto al tipo de colorante a utilizar, se ha centrado en los macrociclos de tipo porfirina²⁹ y ftalocianina.³⁰ Las ftalocianinas en especial presentan un máximo de absorción sobre los 700 nm (banda Q) con un coeficiente de absortividad molar (ϵ) de entre 150.000-200.000 $\text{cm}^{-1}\cdot\text{M}^{-1}$ coincidente con el máximo de emisión del flujo solar. Los estudios preliminares que se realizaron sobre ftalocianinas fueron infructuosos debido a la insolubilidad de los derivados no sustituidos, así como a la elevada tendencia a la agregación una vez ancladas a la superficie del TiO_2 que conducía a la desactivación del estado excitado. Ejemplos recientes han intentado disminuir o eliminar estos inconvenientes, como es el caso de ftalocianina simétrica de titanio sustituida periféricamente, por cuatro grupos *terc*butilo y en posición apical, -sobre el átomo de titanio- un ligando catecolato sustituido por un grupo ácido carboxilo con el que se ancla a la superficie del semiconductor inorgánico^{31a} (Figura 112a). De forma similar y emulando los complejos de Ru(II), se han sintetizado ftalocianinas de rutenio sustituidas periféricamente por cuatro grupos *terc*butilo y dos ligandos piridina en las posiciones apicales formando un complejo octaédrico, (Figura 112b) de manera que uno de estos ligandos piridina lleva un grupo ácido carboxilo con el que se puede anclar al TiO_2 .^{31b} Aunque ambos ejemplos han demostrado actividad eficiente en procesos de transferencia de carga e inyección de electrones al semiconductor inorgánico, no han podido formar parte de un dispositivo DSSC, debido a que una vez formado el par iónico, el colorante no es capaz de regenerarse frente a ninguno de los pares redox probados. Como se ha comentado, esto sucede cuando la energía del HOMO del pigmento no se encuentra por debajo del potencial redox del MTH, creándose un cortocircuito en la célula fotovoltaica.

²⁹ Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 15397.

³⁰ a) A. Giraudeau, F. Ren, F. Fan, J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5137. b) D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129. c) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382. d) J. He, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, H. Grennberg, F. Korodi, L. Sun, B. Akermark, *Langmuir* **2001**, *17*, 2743. e) J. He, G. Benko, F. Korodi, T. Polivka, R. Lomoth, B. Akermark, L. Sun, A. Hagfeldt, V. Sundstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4922. f) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shimpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 597. g) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 14336. h) M. K. Nazeeruddin, F. de Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, T. Bessho, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16835. i) D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Comm.* **2006**, 2245.

³¹ a) E. Palomares, M. V. Martínez-Díaz, S. A. Haque, T. Torres, J. R. Durrant, *Chem. Commun.* **2004**, 2112. b) A. Morandeira, I. López-Duarte, M. V. Martínez-Díaz, B. O'Regan, C. Shuttle, N. A. Haji-Zainulabidin, T. Torres, J. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9250.

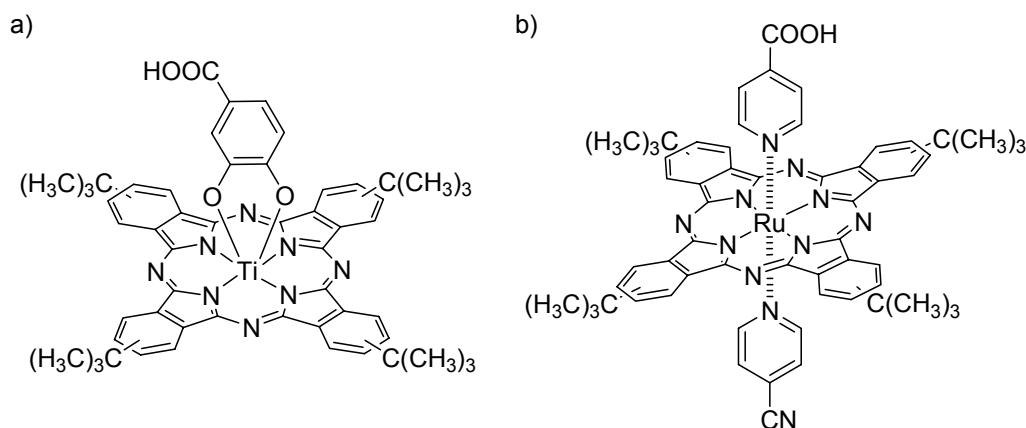


Figura 112. Colorantes ftalocianínicos de a) Ti(IV) y b) Ru(II) testados en DSSCs.

El comportamiento de estos dos casos se ha justificado en base a la falta de direccionalidad de los orbitales moleculares en el estado excitado.³² Esta propiedad es necesaria -como se ha comprobado en estudios más recientes-, ya que favorece una transferencia electrónica eficiente desde el estado excitado del colorante a la banda de conducción del TiO₂, a través de un acoplamiento electrónico adecuado entre el LUMO del colorante y los orbitales de tipo 3d del titanio. Todo ello parece indicar que las ftalocianinas con cierto carácter “push-pull” y que cumplan las condiciones de solubilidad y una agregación minimizada, pueden ser candidatos idóneos para el diseño y fabricación de DSSC.³³ Este hecho es consecuencia de una distribución preferente de la densidad de carga positiva del catión radical generado tras el proceso de la transferencia electrónica sobre los sustituyentes electrón dadores situados en posición opuesta al TiO₂, de manera que el HOMO, al estar separado del semiconductor, presenta reducido el acoplamiento del proceso inverso de recombinación de carga.^{23,24}

Con esta premisa, Reddy *et al.*³³ han diseñado una ftalocianina de cinc asimétrica de tipo A₃B, sustituida periféricamente por tres grupos *terc*butilo y un grupo ácido succínico (Figura 113). El grupo ácido succínico tiene la misión de anclar la ftalocianina y proporcionar un acoplamiento electrónico eficiente con el TiO₂, además actúa como un grupo “pull” por su carácter de aceptor de electrones. Los grupos *terc*butilo por su parte, incrementan la solubilidad del derivado, disminuyen la

³² M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, D. Wöhre, G. Schnurpfeil, G. Schneider, A. Hirth, N. Trombach, *J. Porphyrins and Phthalocyanines* **1999**, 3, 230.

³³ P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharam, M. Lakshmikantham, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 373.

capacidad de agregación y actúan como grupo “push”. Desde el punto de vista electrónico, ambos tipos de sustituyentes modifican los niveles HOMO/LUMO transmitiendo direccionalidad en el estado excitado. En este ejemplo, en condiciones de iluminación AM 1.5 se obtienen valores de IPCE del 75% a la longitud máxima de absorción (672 nm), y una η_{global} del 3.05%.

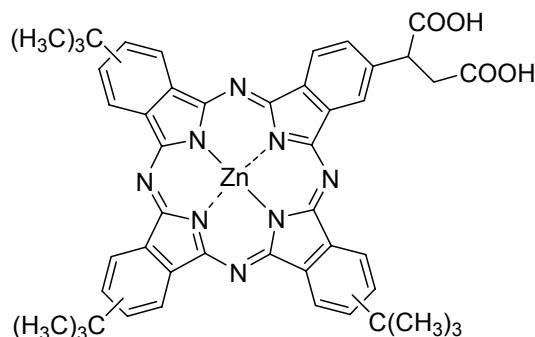


Figura 113. Ftalocianina de cinc de tipo A₃B empleada en DSSCs con una de las mejores eficiencias globales.

Una de las alternativas propuestas en el diseño de DSSCs con el objetivo de ampliar el rango de absorción e incrementar los valores de ICPE ha sido la utilización de varios colorantes como cosensibilizadores. Existe, sin embargo una dificultad en este tipo de diseño, se ha comprobado que la eficiencia en la fotosensibilización de varios componentes resulta ser bastante menor en su conjunto, que la presentada por los colorantes de manera individual, debido a la competencia existente entre los distintos colorantes por los diferentes sitios de anclaje. Sin embargo, Chen *et al.*^{19a} han podido demostrar el efecto contrario en base a dos factores: uno de ellos implica la capacidad de los colorantes empleados para adquirir una determinada organización que conduzca a un empaquetamiento eficiente; otro de los factores se base en un efecto aislante de cada colorante consigo mismo que disminuye la capacidad de agregación y evita, por tanto la desactivación de los estados excitados. En otras ocasiones se adicionan sustancias muy voluminosas que compiten parcialmente por los lugares donde se ancla el colorante -puesto que contienen la misma funcionalidad ácido carboxílico o similar- con la única función de evitar la agregación de las moléculas del colorante. Un ejemplo de este tipo de sustancias es el ácido 3 α -7 α -dihidroxi-5 β -cólico, denominado también como *ácido chenoico* o “*cheno*”.

El objetivo del presente trabajo se centra en la preparación y estudio de diferentes carboxiftalocianinas como fotosensibilizadores de células solares híbridas.

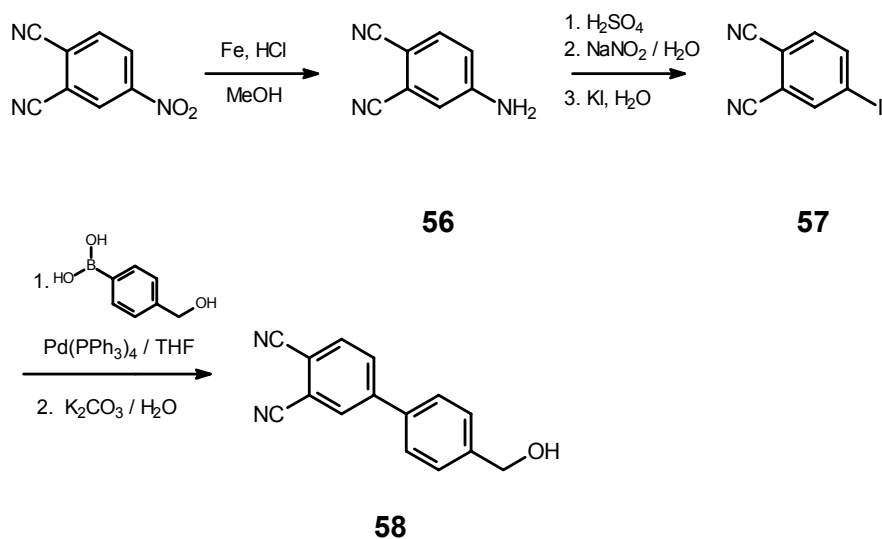
3.2. Síntesis de ftalocianinas portadoras de grupos ácido carboxílico

3.2.1. Síntesis de ftalocianinas asimétricas

3.2.1.1 Síntesis de ftalonitrilos

La síntesis de los compuestos precursores de estos sistemas ftalocianínicos se realizó siguiendo rutas sintéticas descritas en la bibliografía, o en ciertos casos diseñadas por nosotros.

Para la preparación del ftalonitrilo **58** se siguió una ruta previamente descrita en nuestro grupo de investigación^{34c} a partir de 4-yodoftalonitrilo,^{34a,b} (Esquema 40).



Esquema 40. Síntesis de 4-(4-hidroximetil)fenilftalonitrilo (**58**).

El ftalonitrilo **58** se preparó en tres pasos utilizando 4-nitroftalonitrilo como reactivo de partida, el cual se transformó en el yododerivado **57** a través de una reacción de reducción del grupo nitro con hierro en polvo en medio ácido clorhídrico,^{34a} seguida de diazotación y posterior tratamiento con KI.^{34b} En la última etapa, una

³⁴ a) H. Lam, S. M. Marcuccio, P. I. Svirskaya, S. Greenberg, A. B. P. Lever, C. C. Leznoff, R. L. Cerby, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 1087. b) J. G. Young, W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2155. c) B. Ballesteros, S. Campidelli, G. de la Torre, C. Ehli, D. M. Guldi, M. Prato, T. Torres, *Chem. Comm.* **2007**, 2950.

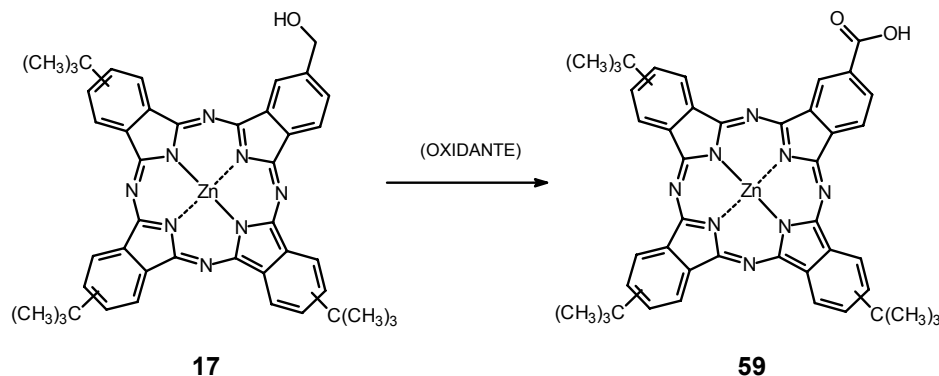
reacción de acoplamiento tipo Suzuki con ácido 4-(hidroximetil)fenilborónico, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y como base K_2CO_3 condujo al 4-(hidroximetil)fenilftalonitrilo (**58**),^{34c} con un rendimiento global del 44%.

3.2.1.2 Síntesis de ftalocianinas precursoras y carboxiftalocianinas

La metaloftalocianinas se prepararon de manera equivalente a lo descrito en los capítulos anteriores, por condensación cruzada de ftalonitrilos precursores adecuados, seguida de separación cromatográfica en columna, eluyendo cada compuesto como una mezcla de regioisómeros. Por último, las ftalocianinas preparadas se sometieron a dos reacciones de oxidación consecutivas obteniéndose ftalocianinas portadoras de grupos ácido carboxílico. En ninguno de los casos, la oxidación directa desde los correspondientes hidroxi-derivados condujo a los ácidos carboxílicos objetivo.

Todos los productos de reacción obtenidos se caracterizaron por ^1H -RMN, UV-Vis. IR-TF, EM (MALDI-TOF) y análisis elemental.

A la tri-*terc*-butilftalocianina sustituida con un grupo ácido carboxílico, **59**, se intentó acceder utilizando los métodos de oxidación directa descritos en la bibliografía, sobre derivados alcohólicos más simples (*Tabla 17, entradas a-i*).³⁵⁻⁴² Los diferentes métodos, según el tipo de reacción y el producto obtenido, se probaron en diferentes disolventes y temperaturas, tal como se describe en la *Tabla 17*.



Esquema 41. Intentos de síntesis directa de la ftalocianina **59** partiendo de alcohol **17**.

Entrada	Producto de Partida	Reactivos	Disolvente	Temperatura Tiempo	Producto Obtenido
a	17	PCC	DMF	t. a. 4 h.	48 (mayoritario) + Degradación
b	17	CrO ₃ , H ₂ SO ₄	Tolueno / CH ₃ CN	t. a. 2 h.	Degradación
c	17	1. H ₅ IO ₄ , CrO ₃ / H ₂ O 2. NaHPO ₄ / H ₂ O 3. NaHSO ₃ / H ₂ O	CH ₃ CN	-5 °C → 0 °C 1 h.	No reacción (mayoritario) + Degradación
d	17	1. H ₅ IO ₄ , CrO ₃ / H ₂ O 2. NaHPO ₄ / H ₂ O 3. NaHSO ₃ / H ₂ O	DMF / CH ₃ CN	-15 °C → 0 °C 10 h.	No reacción
e	17	1. H ₅ IO ₄ , CrO ₃ / H ₂ O 2. NaHPO ₄ / H ₂ O 3. NaHSO ₃ / H ₂ O	Tolueno	-15 °C → 0 °C 2 h.	59 (trazas) + 17 (mayoritario) + Degradación (parcial)
f	17	KOH / H ₂ O	THF	Reflujo 16 h.	48 (parcial) 59 (parcial) 17 (mayoritario)
g	17	NaWO ₄ ·2H ₂ O, H ₂ O ₂ (30%), (Bu) ₄ NHSO ₄	Tolueno	-15 °C → 0 °C 1,5 h.	No reacción + Degradación (parcial)
h	17	NaWO ₄ ·2H ₂ O, H ₂ O ₂ (30%), (Bu) ₄ NHSO ₄	Tolueno	50 °C 20 h.	Degradación
i	17	1. IBX / DMSO 2. N-hidroxisuccinima	DMSO	t. a. 5 h.	48
j	48	1. NaHCO ₃ / H ₂ O 2. Oxone®, AEDT 3. NaHSO ₃ , HCl	Acetona	t. a. 12 h.	No reacción

Tabla 17. Intentos sintéticos de obtención de carboxiftalocianina **59** a partir de las ftalocianinas **17** y **48**.

En una primera aproximación se emplearon los métodos más tradicionales y fáciles de llevar a cabo. El uso de clorocromato de piridinio (PCC) en DMF (*entrada a*)³⁵ condujo, en las condiciones típicas de reacción, a la obtención del producto de oxidación parcial, la formilftalocianina **48**. Cuando el PCC se usaba en proporciones inferiores a los tres equivalentes, el producto mayoritario era el alcohol **17** de partida. Cantidades mayores de PCC conllevaban sin embargo, a la degradación parcial, o total, de la ftalocianina cuando el tiempo era superior a las 12 h. La utilización del *reactivo de Jones* (CrO₃, H₂SO₄) (*entrada b*)³⁶ condujo, en las condiciones más suaves (sin gran exceso estequiométrico), a la degradación total de la ftalocianina, incluso a temperaturas por debajo de 0 °C. El cambio en el tipo de ácido mineral, así como las condiciones de temperatura y disolvente (*entradas c-e*)³⁷ llevó en todos los casos a la degradación parcial, sin oxidación, del producto de partida. Cuando se emplearon condiciones básicas fuertes (KOH en H₂O/THF a reflujo), (*entrada f*) en condiciones de *reacción de Canizzaro*³⁸ se detectó en TLC y se pudo confirmar por espectrometría de masas la obtención de carboxifthalocianina **59** y formilftalocianina **48** en proporciones iguales, predominando sin embargo en la mezcla, la ftalocianina de partida. Otro método de oxidación que se ensayó (*entradas h y i*)³⁹ supuso el uso de agua oxigenada (30%) en presencia de cantidades catalíticas de óxidos de metales de transición; concretamente volframato sódico dihidratado. El uso de tolueno como disolvente hizo necesario el empleo de hidrogenosulfato de tretrabutylamonio como catalizador de transferencia de fase. La reacción llevada a cabo a diferentes temperaturas y tiempos de reacción condujo en todos los casos a la degradación paulatina de la hidroxifthalocianina **17** sin que se detectasen productos como resultado de la oxidación total o parcial. Finalmente, se realizó una oxidación con un peryodinano, (1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido), precursor del *peryodinano de Dess-Martin* - sintetizado siguiendo el método descrito,^{40a} - y *N*-hidroxisuccinimida.^{40b} En primer lugar, el peryodinano oxida los grupos hidroxilo a grupos formilo y, posteriormente la *N*-hidroxisuccinimida oxida los grupos formilo a los ácidos carboxílicos correspondientes. Siguiendo este procedimiento no se pudo obtener la carboxifthalocianina **59** prevista, sin embargo, la primera etapa resultó ser un

³⁵ a) G. Piancatelli, A. Scettri, M. D'Auria, *Synthesis* **1982**, 245. b) E. J. Corey J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.

³⁶ a) L. Bowden, H. Heilbron, L. Jones, W. Weedon, *J. Chem. Soc.* **1946**, 39. b) H. Bowers, L. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2548. c) J. G. Millar, A. C. Oehlschlager, J. W. Wong, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4404.

³⁷ M. Zhao, J. Li, Z. Song, R. Desmond, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5323.

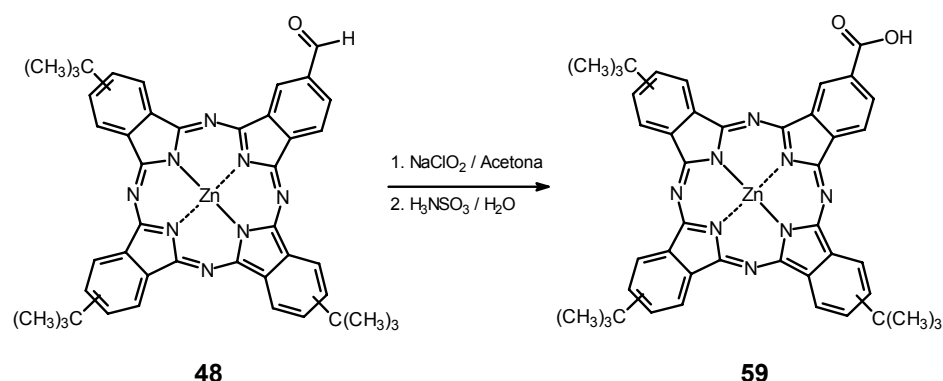
³⁸ T. A. Geissman, *Org. React.* **1944**, *2*, 94.

³⁹ K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12386.

⁴⁰ a) D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155. b) R. Mazitschek, M. Mülbaier, A. Giannis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4059.

procedimiento óptimo para la obtención de formiftalocianina **48** con mayores rendimientos, tiempos de reacción más cortos, y reactivos más económicos y que se ha venido empleando en diferentes partes de esta tesis doctoral sobre el mismo sustrato (pág. 213-214, Capítulo 2) o sobre otros sustratos análogos (pág. 103-104, Capítulo 1; pág. 226-227, Capítulo 2).

Otra de las vías posibles planteadas consistía en una doble oxidación en dos pasos independientes a partir de la hidroximetilftalocianina **17**. Siguiendo este planteamiento, se sintetizó la carboxiftalocianina **59** a partir de la formiftalocianina **48** descrita anteriormente (pág. 231-232, Capítulo 2). Y a continuación, se llevó a cabo una segunda oxidación sobre el grupo formilo. Para la segunda oxidación se intentaron dos métodos muy distintos; en el primero se empleó NaHCO_3 y Oxone® en un medio tamponado a $\text{pH} = 7.0-7.5$ y acetona acuosa como disolvente (entrada j),⁴¹ recuperándose la formiftalocianina **48** sin degradación aparente.



Esquema 42. Síntesis de la carboxiftalocianina **59**.

En el segundo se utilizó una mezcla de NaClO_2 y ácido sulfámico (Figura 42)^{42a,b} en proporción relativas (3:1), respecto a la ftalocianina precursora **48**, a baja temperatura y acetona acuosa como disolvente.^{42c-e} Así se obtuvo, la carboxiftalocianina **59** con un rendimiento del 78%, tras purificación por cromatografía en columna en *fase reversa* empleando [agua/THF (5:3)].^{42e} Este método resultó ser rápido y muy eficaz completándose la reacción en tiempos cortos. Variaciones en las cantidades del reactivo oxidante –que conllevaba una prolongación en los tiempos de

⁴¹ K. S. Webb, S. J. Ruszkay, *Tetrahedron* **1998**, 54, 401.

⁴² a) B.O. Lindgren, T. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 888. b) L. Colombo, C. Gennari, M. Santandria, E. Narisano, M. Solastico, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1980**, 136. c) M^a Teresa Murillo, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, **2006**. d) T. Torres, J.-J. Cid, Md. K. Nazeeruddin, J.-H. Yum, M. Grätzel, E. Palomares, Patente Internacional, PCT/EP2007/055110. e) J.-J. Cid, J.-H. Yum, S. R. Jang, E. Palomares, Md. K. Nazeeruddin, E. Martínez-Ferrero, E. Palomares, J. Ko, M. Grätzel, T. Torres, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8358.

reacción- condujo siempre a la disminución del rendimiento de la reacción por degradación de las ftalocianinas reactivo y producto.

El espectro de ^1H -RMN (Figura 114) se puede ver a 13.4 ppm la señal del protón del grupo ácido. El resto de las señales correspondientes al anillo de ftalocianina aparecen agrupadas entre 9.8-8.1 ppm y los grupos *terc*-butilo al desplazamiento habitual.

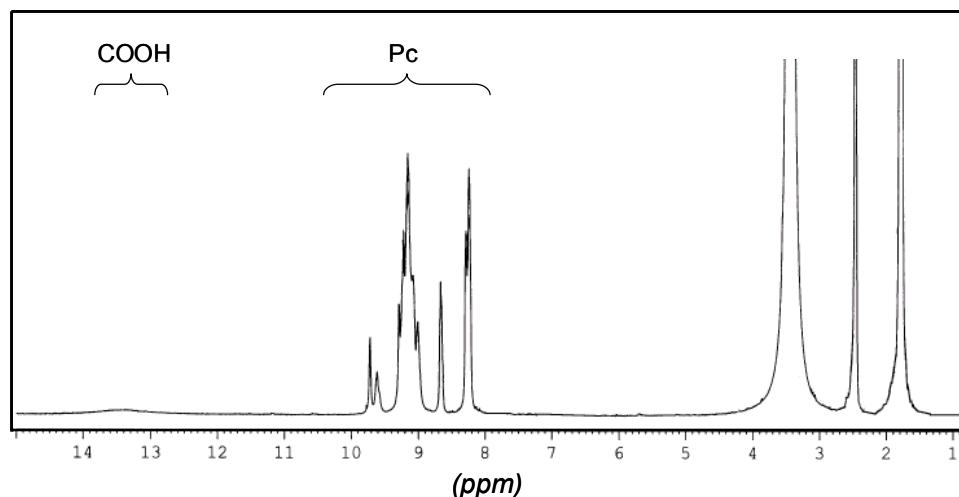


Figura 114. Espectro de ^1H -RMN de la carboxifthalocianina **59** en DMSO-d_6 .

Sin embargo, la caracterización de estos compuestos por espectroscopia de UV-Vis. ha dado lugar a resultados poco comparativos, porque se han tenido que utilizar disolventes distintos, y las bandas de absorción de ambos compuestos son bastante diferentes. Presentan en común el desdoblamiento de la banda Q y los coeficientes de extinción molar. El desdoblamiento, como se explicó anteriormente, ocurre habitualmente en ftalocianinas asimétricas que poseen un grupo fuertemente dador o aceptor (Figura 115).

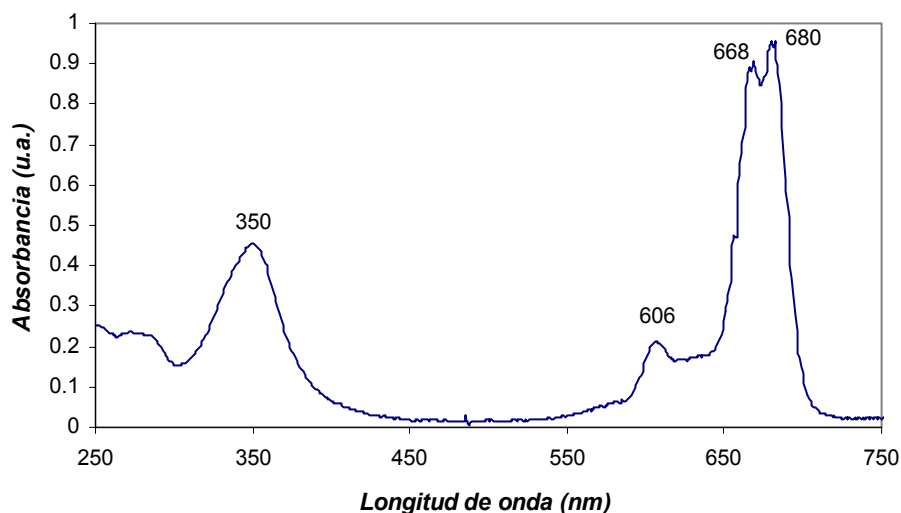
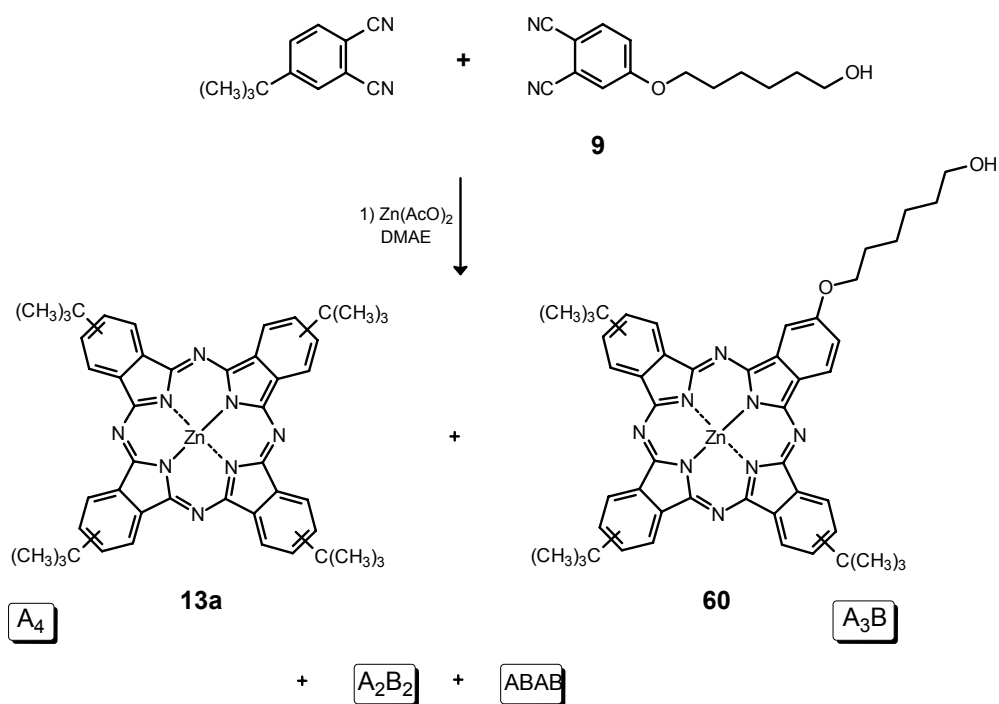


Figura 115. Espectros de UV-Vis de la carboxifalocianina **59** (en THF).

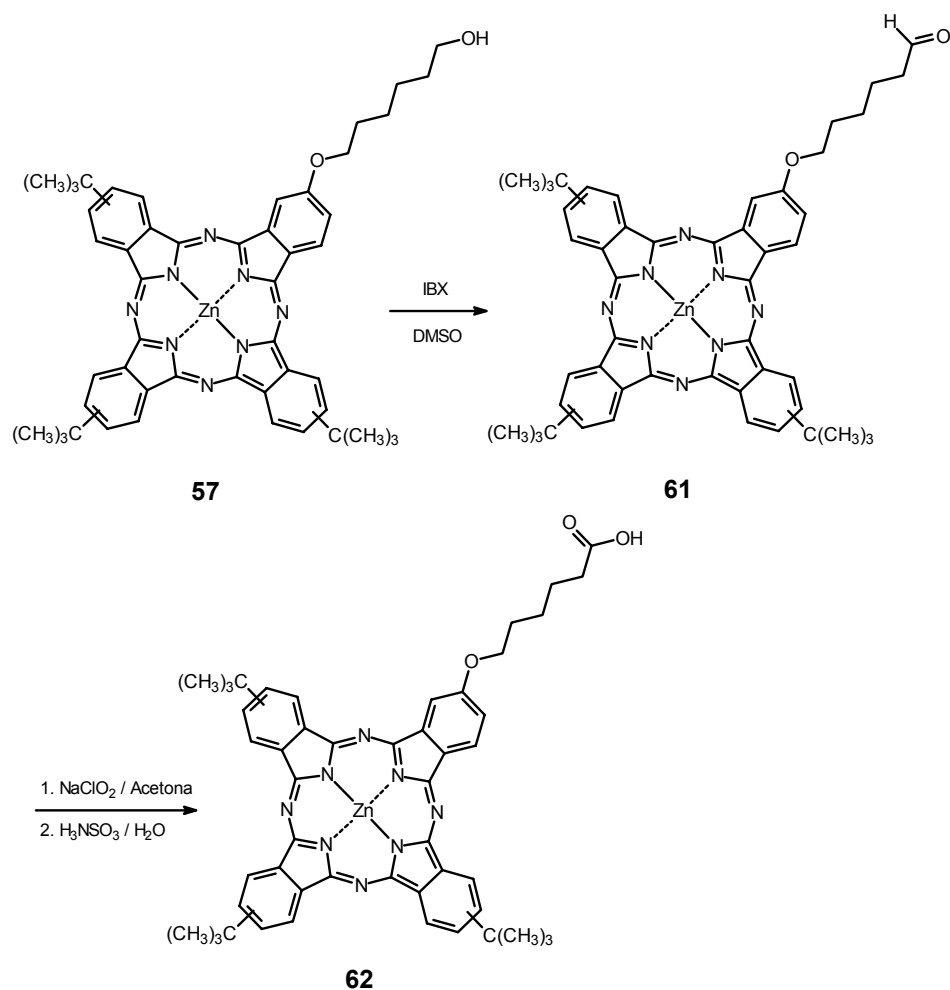
Por espectroscopia de IR-TF se observa la banda de vibración longitudinal del grupo carbonilo a 1695 cm^{-1} para la ftalocianina **59**.

La espectrometría de masas confirma también la transformación de ambos compuestos con la presencia de los picos $[M]^+$ y $[M+H]^+$, siendo éste último el mayoritario.

Para la síntesis de la segunda ftalocianina portadora de un grupo carboxilo, compuesto **62**, se preparó previamente la hidroxifalocianina **60**. Su síntesis por ciclotetramerización del ftalonitrilo **9** y 4-*terc-butil*ftalonitrilo en las condiciones habituales para este tipo de reacción (*Esquema 43*). La separación por cromatografía en columna [SiO_2 y hexano/dioxano (2:1)] permitió obtener la hidroxifalocianina derivada con un rendimiento del 44%. El ftalonitrilo 4-(6-hidroxi)hexanoxifalonnitrilo (**9**), precursor de la ftalocianina **60**, se sintetizó siguiendo la ruta descrita en el *Capítulo 1* (pág. 75-76, *Esquema 4*) en un solo paso y con un rendimiento, tras separación cromatográfica del 72%.

Esquema 43. Síntesis de la ftalocianina **60**.

La oxidación del grupo hidroxilo de **60** se realizó también, como en el caso anterior, en dos pasos. Así, se obtuvo en primer lugar la formilftalocianina **61** con un rendimiento del 81%, utilizando el derivado de yodo hipervalente IBX en DMSO y posterior separación cromatográfica en columna [hexano/dioxano (3:1)]. En segundo lugar, la formilftalocianina **61** se oxidó de manera equivalente a como se hizo para la carboxifthalocianina **59** anteriormente descrita, utilizando NaClO_2 y ácido sulfámico. De esta manera se llegó a la carboxifthalocianina **62** (Esquema 44) con un rendimiento del 47% tras separación cromatográfica en columna [fase reversa, THF/Agua (3:2)].



Esquema 44. Rutas sintética empleada en la síntesis de la carboxiftalocianina **62**.

Por espectroscopía de ^1H -RMN (Figura 116) se observa para la carboxiftalocianina **62** la señal del grupo ácido carboxilo a 11.90 ppm. Común a los tres compuestos **60**, **61** y **62** aparecen las señales debidas a los protones de la ftalocianina entre 9.8 y 7.0 ppm, dependiendo del disolvente. Sin embargo, el precursor **60** presenta la señal del grupo metileno unido al grupo hidroxilo a 4.38 ppm, señal que desaparece en el derivado **61**, presentando en su lugar una señal más ensanchada a 9.75 ppm correspondiente al protón del grupo formilo. En los tres compuestos la señal del grupo metileno unido al oxígeno de éter aparece entre 4.52–3.87 ppm, en función del disolvente. Además, las ftalocianinas **61** y **62** presentan la señal del grupo metileno unido al grupo formilo o al grupo carboxilo a 2.57 y 2.32 ppm, respectivamente. En las tres ftalocianinas las señales debidas al resto de la cadena alquímica y grupos *terc-butilo* presentan un desplazamiento entre 2.2 y 1.1 ppm.

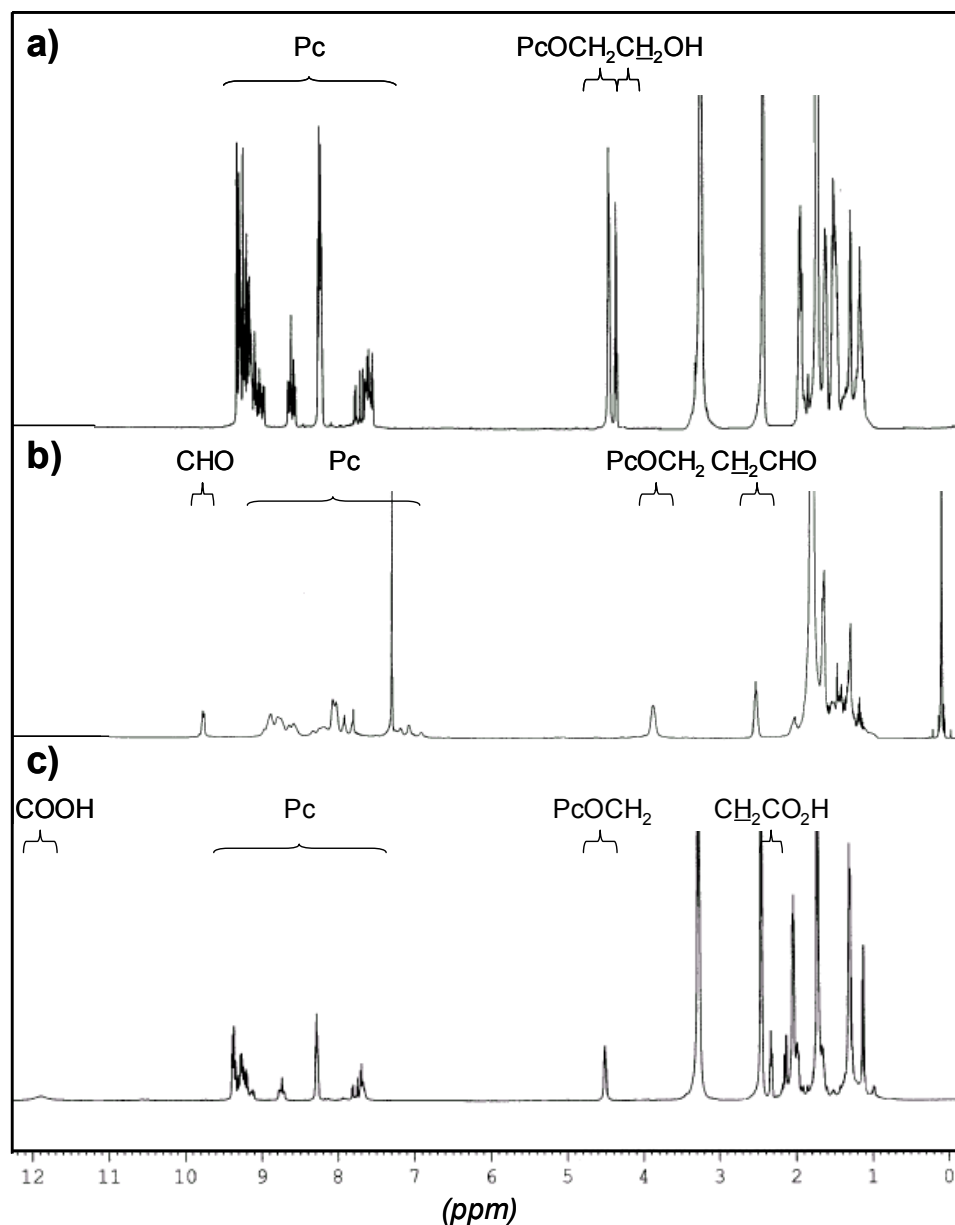


Figura 116. Espectros de ^1H -RMN de los derivados **60** en DMSO-d_6 (a), **61** en CDCl_3 (b) y de **62** en DMSO-d_6 (c).

Los espectros de UV-Vis. no muestran variación a lo largo de la serie **60**, **61**, **62** presentando las bandas típicas en torno a 673, 608, y 348 nm, con unos valores de ϵ muy parecidos (Figura 117).

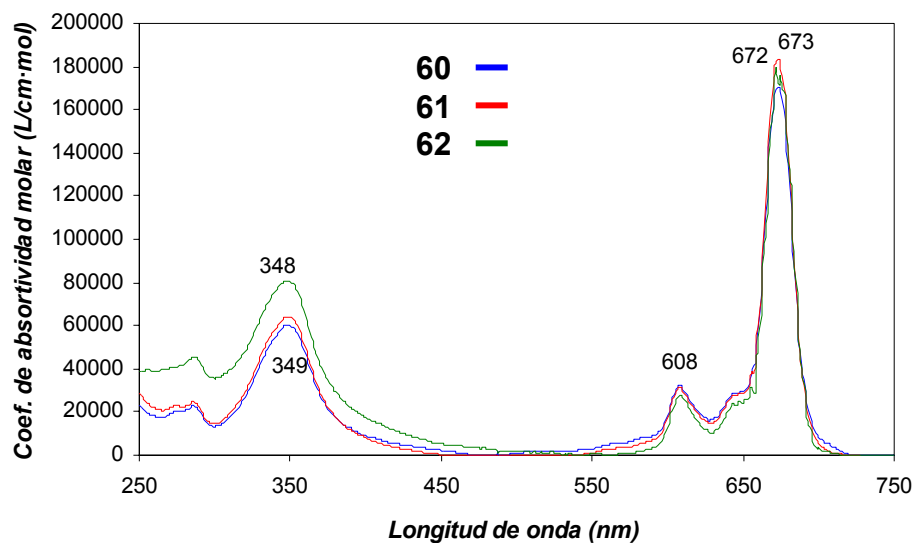
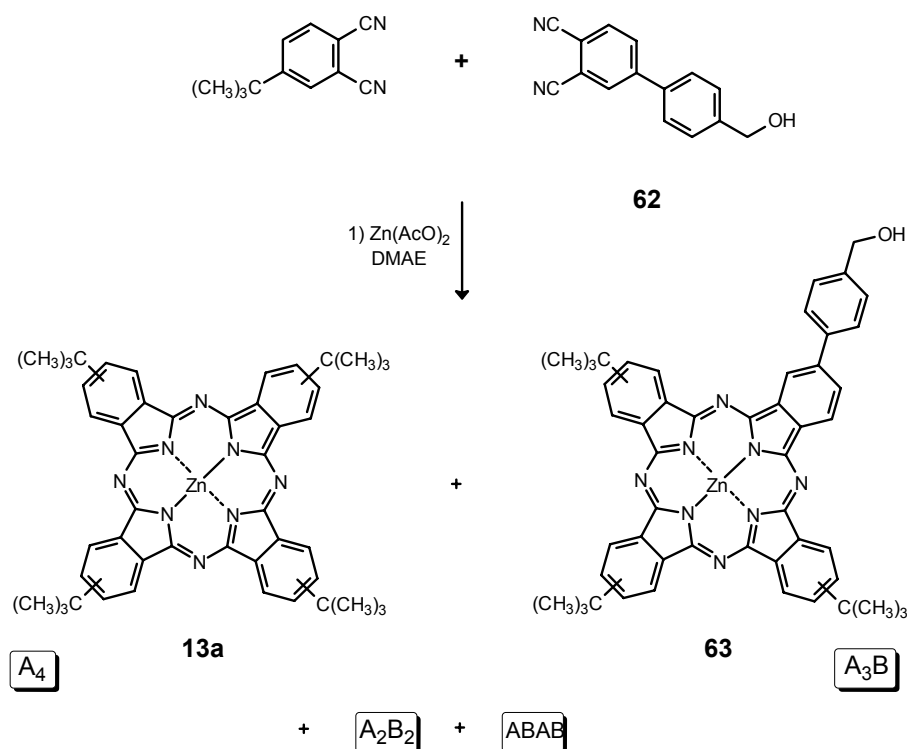


Figura 117. Espectros de UV-Vis de los derivados **60**, **61** y **62** en THF.

En los espectros de IR-TF destacan las bandas de vibración longitudinal del grupo carbonilo que aparece a 1728 cm^{-1} para **61** y a 1715 cm^{-1} en **62**.

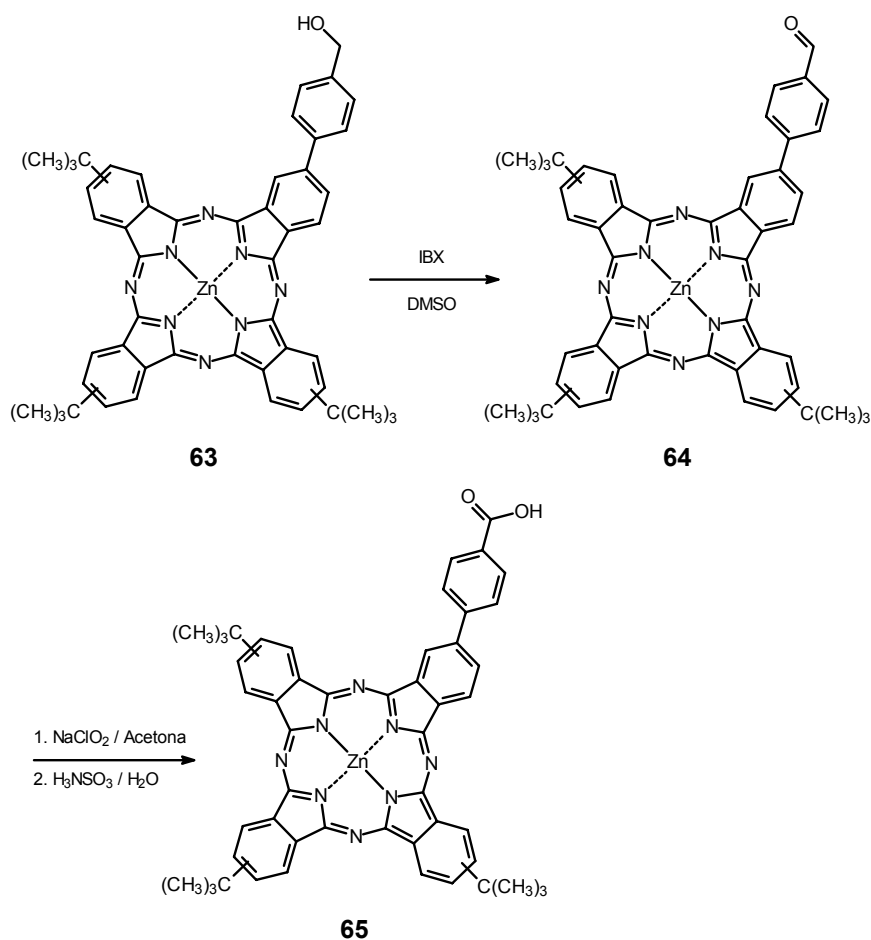
La espectrometría de masas corrobora la obtención de los compuestos **60**, **61** y **62**, con la presencia de los picos $[M]^+$ y $[M+H]^+$.

El tercer tipo de carboxiftalocianina preparada, **65**, utilizó como compuesto precursor la hidroxiftalocianina **63**, obtenido a su vez por condensación estadística entre el ftalonitrilo **58** y 4-*terc*-butilftalonitrilo seguido de purificación cromatográfica en columna en $[\text{SiO}_2]$ y hexano/dioxano (2:1) obteniéndose con un rendimiento del 28% (Esquema 45).



Esquema 45. Síntesis de la hidroxifthalocianina **63**.

La oxidación en dos etapas -como lo explicado para los compuestos anteriores- del grupo hidroxilo de **63** por reacción con IBX en DMSO generó, después de separación por cromatografía en columna [SiO_2 y hexano/dioxano (2:1)] la formilftalocianina **64**, en primer lugar, con un rendimiento del 75%. A continuación la oxidación de **64** empleando las mismas condiciones que con los compuestos anteriores (NaClO_2 y ácido sulfámico), condujo al ácido carboxilo derivado de ftalocianina **65** (Esquema 46), que tras separación cromatográfica [fase reversa, THF/Agua (5:4)] se obtuvo con un rendimiento del 55%. El rendimiento global tras las dos etapas de reacción en este caso fue del 12%.



Esquema 46. Ruta sintética de la carboxiftalocianina **65**.

Los espectros de ^1H -RMN (Figura 118) muestran las señales a 10.24 y 13.05 ppm, correspondientes a los protones de los grupos carbonilo y ácido carboxilo de **64** y **65**, respectivamente. Entre 9.6 y 7.7 ppm aparecen las señales debidas a los protones del anillo de ftalocianina junto a las del grupo fenilo para los tres derivados **63**, **64** y **65**. Adicionalmente, la hidroxiftalocianina **63** presenta las señales del grupo hidroxilo y las del grupo metileno unido al mismo a 5.42 y 4.78 ppm, respectivamente. En los tres derivados los grupos *terc*-butilo de la ftalocianina aparecen a un desplazamiento comprendido entre 2.0 y 1.7 ppm.

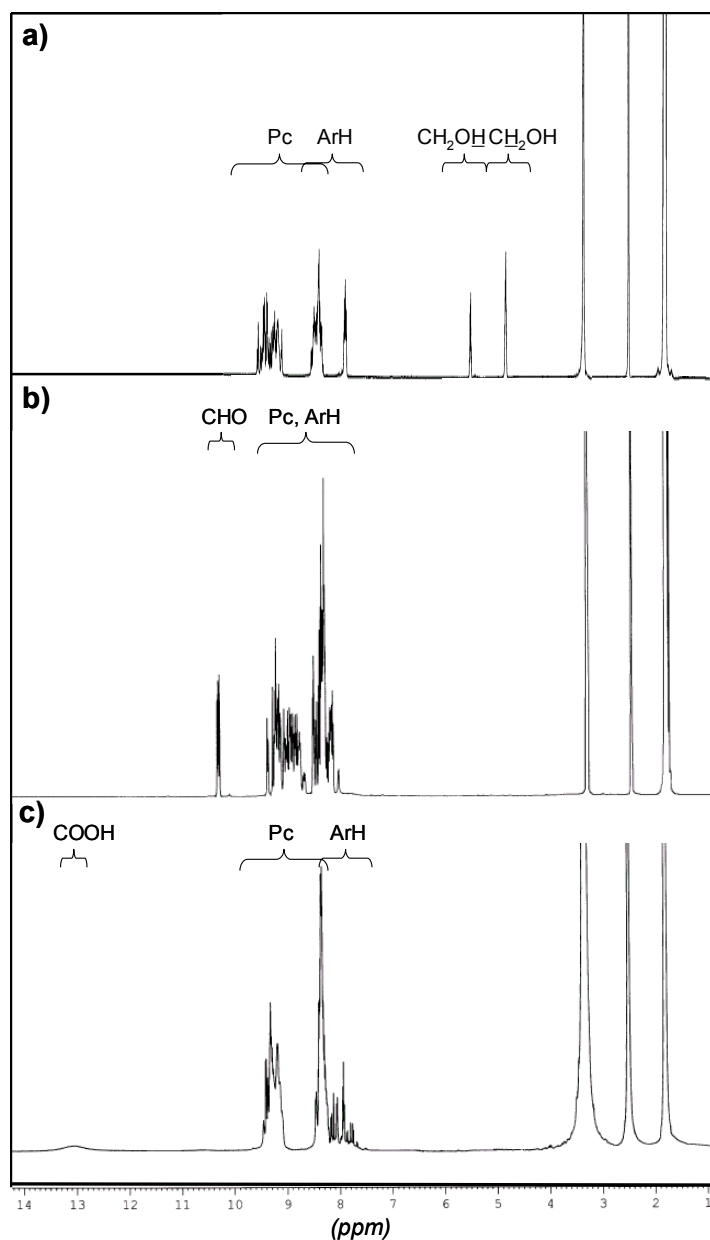


Figura 118. Espectros de ^1H -RMN de los derivados **63** (a) **64** (b) y **65** (c) en $\text{DMSO}-d_6$.

Por espectroscopía de UV-Vis. se puede observar la gran similitud existente en la serie **63-65**, mostrando unas señales para la banda Soret en torno a 350-352 nm, aunque la banda Q aparece ligeramente desplazada hacia el rojo al pasar de **63** a **64** y a **65** (673, 675, 676 nm, respectivamente), como consecuencia de la extensión de la conjugación electrónica debida a la presencia de los grupos formilo y carboxilo de **64** y

65, observándose también un ensanchamiento de la banda Q junto a una disminución en los valores de absorptividad molar (ϵ) como se aprecia en la *Figura 119*.

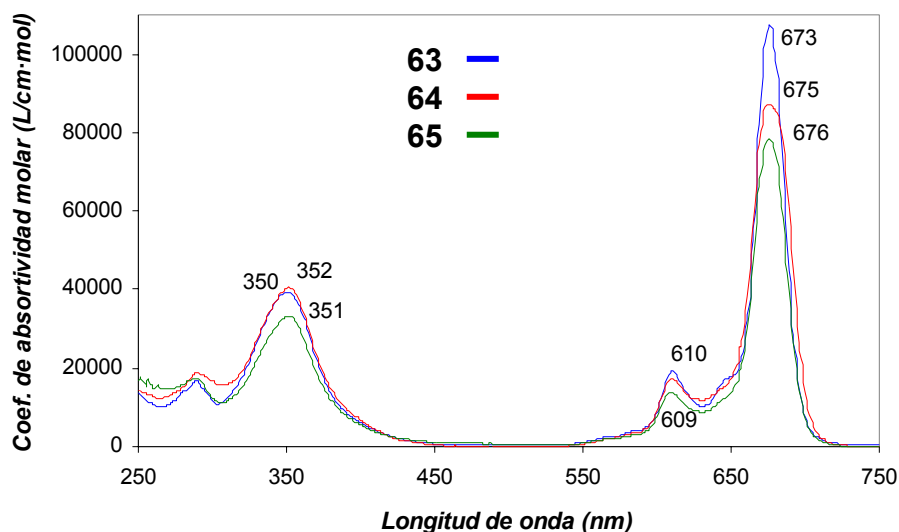
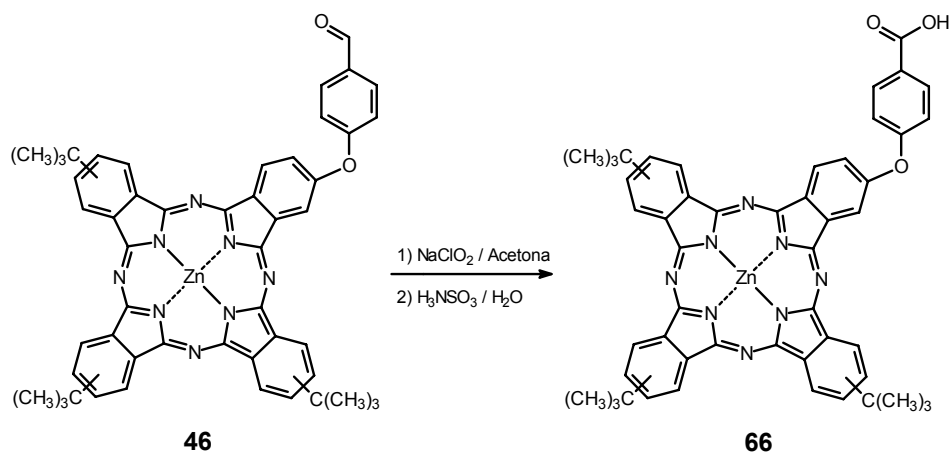


Figura 119. Espectros de UV-Vis. de los derivados 63 (en azul), 64 (en rojo) y 65 (en verde) en THF.

De manera referible a los compuestos de las series anteriores, por IR-TF se confirma la presencia de las bandas de vibración longitudinal del grupo carbonilo para la formilftalocianina **64** a 1709 cm^{-1} y a 1726 cm^{-1} para la carboxiftalocianina **65**.

Por espectrometría de masas se observa que la distribución de picos en los tres compuestos corresponde a los m/z esperados como $[M]^+$ y $[M+H]^+$.

Finalmente, se sintetizó la carboxiftalocianina **66** partiendo de la formilftalocianina **46** (sintetizada con anterioridad en esta memoria, *pág.* 226-227, *Capítulo 2*), siguiendo la misma metodología que para las carboxiftalocianinas anteriores (*Esquema 47*).



Esquema 47. Síntesis de la carboxifalocianina **66** a partir de su homólogo carbonílico **46**.

El espectro de ^1H -RMN (Figura 120) exhibe la señal a 13.05 debida al protón del grupo ácido. A desplazamientos comprendidos entre 9.6 y 7.7 ppm aparecen las señales de los protones del macrociclo de ftalocianina y del grupo fenoxilo. Por otra parte, entre 2.0 y 1.7 ppm se pueden ver las señales de los grupos *terc*-butilo de la ftalocianina.

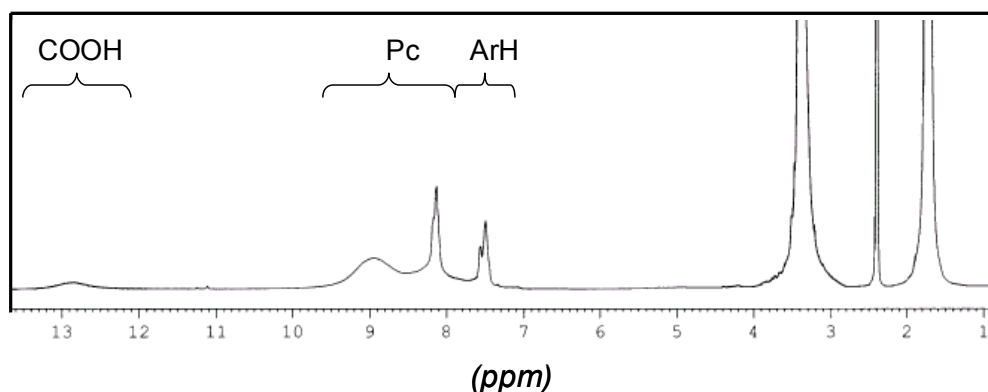


Figura 120. Espectros de ^1H -RMN de las ftalocianinas **46** (a) y **66** (b).

La espectroscopía UV-Vis. permite observar la similitud existente en **66** y su precursor **46**, mostrando la banda Soret y la banda Q en torno a 349 y 672 nm, respectivamente (Figura 121).

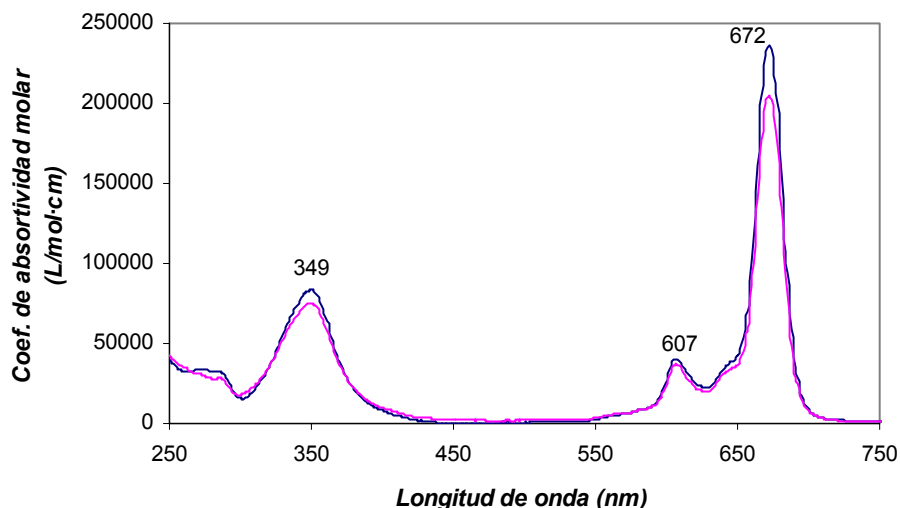


Figura 121. Espectros de UV-Vis de las ftalocianinas **46** (en azul) y **66** (en rosa), realizados en THF.

Comparando los espectros de IR-TF de **46** y **66** se pone de manifiesto el desplazamiento de la banda de vibración longitudinal del grupo carbonilo al pasar de un compuesto a otro, **46** (1709 cm^{-1}), **66** (1726 cm^{-1}).

Los espectros de masas muestran una distribución de picos a los m/z previstos pero con intensidades de pico diferente ya que **66**, como en la mayor parte de los casos vistos, se presenta como una mezcla de $[M]^+$ y $[M+H]^+$ en diferente proporción.

3.3. Aplicación de carboxiftalocianinas en células solares híbridas

Los compuestos **56**, **59**, **65** y **66** están siendo estudiados en colaboración con los prof. Md. K. Nazeeruddin y M. Grätzel de la Universidad de Lausanne (Suiza) y el Dr. E. Palomares (ICIQ), como fotosensibilizadores en células solares basadas en dióxido de titanio. Se han obtenido resultados muy prometedores para uno de los compuestos estudiados, concretamente para **56**. Los resultados han sido objeto de patente^{42d} y publicación,^{42e} y se recogen en la separata que se adjunta a este tesis doctoral. En ella se explica de forma clara y concisa la metodología empleada, los experimentos realizados y las conclusiones que se extraen de los mismos.

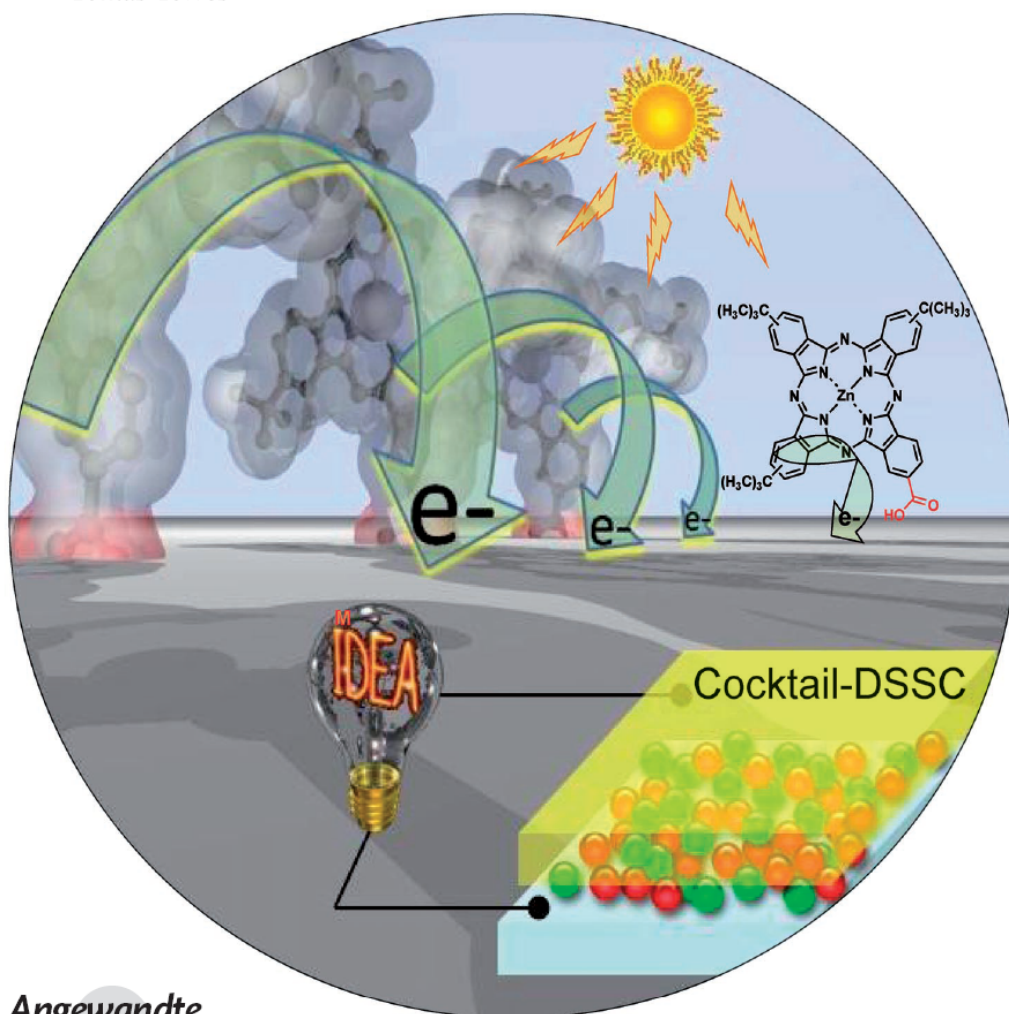
Communications

VIP Molecular Solar Cells

DOI: 10.1002/anie.200703106

Molecular Cosensitization for Efficient Panchromatic Dye-Sensitized Solar Cells**

Juan-José Cid, Jun-Ho Yum, Song-Rim Jang, Mohammad K. Nazeeruddin,*
Eugenia Martínez-Ferrero, Emilio Palomares, Jaejung Ko, Michael Grätzel, and
Tomás Torres*

**Angewandte**
Chemie

8358

WILEY
InterScience®
DISCOVER SOMETHING GREAT

© 2007 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

Angew. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 8358–8362

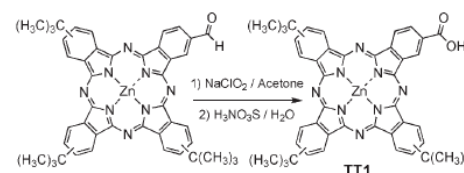
Molecular photovoltaic devices with extended absorption in the near-IR region of the spectrum are currently a hot topic in the area of solar cells. In the case of plastic ("all organic") photovoltaic devices,^[1] the synthesis of stable low-band-gap polymers for efficient light-to-electricity conversion is a major challenge, and more efficient absorbing dyes are sought for dye-sensitized TiO₂ solar cells (DSSCs).^[2] Phthalocyanines (Pcs)^[3] exhibit very high extinction coefficients around 700 nm (where the maximum solar photon flux occurs) for efficient photon harvesting, and redox features that make them especially suitable for integration in light-energy conversion systems.^[3a,4a] During the last few years we have focused our attention on constructing multifunctional Pc-based donor-acceptor hybrids in which the complementary electroactive constituents are connected through a variety of covalent or supramolecular junctions.^[4]

Previous work on zinc phthalocyanines showed that the control over the formation of molecular aggregates onto the semiconductor nanoparticles was key to achieve moderate efficiencies. However, it was not sufficient to explain the low incident photon to current conversion efficiencies (IPCE) observed (generally no higher than 45% at the maximum absorbance of the Q band, typically $\lambda = 700$ nm). We recently reported^[5] that the use of a tri-*tert*-butyl-substituted zinc phthalocyanine not only avoids the formation of molecular aggregates but also arranges the excited states to permit directionality of the charge transfer from the LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) of the dye to the Ti 3d orbital

and, therefore, optimizes the photocurrent of the device with efficiencies exceeding 3% at 1 sun.

Herein, we would like to stress another important property of phthalocyanines: as well as providing excellent absorption in the near-IR region, their UV/Vis spectra contain an optical window in the visible region that could allow their use in combination with an appropriate dye to achieve panchromatic sensitization of the mesoporous photoelectrode and increase the device efficiency. Several groups have already attempted this challenge by combining two or more dyes in "molecular cocktails" using ionic interactions, as well as supramolecular and materials chemistry.^[6] However, molecular cosensitization using phthalocyanines has often resulted in an unimpressive power conversion or, in the worse case, lower efficiency than those of single-dye devices.

To challenge this target, we synthesized a novel zinc carboxyphthalocyanine (**TT1**), which has a carboxy group linked directly to the Pc ring and incorporates all the desired properties mentioned above. This compound was prepared in 78% yield by oxidation of the corresponding aldehyde^[4b,7] with sodium chlorite in the presence of sulfamic acid (a chlorine scavenger)^[8] (Scheme 1; for more details see the Experimental Section).^[9] Spectroscopic data are given in the Supporting Information.



Scheme 1. Synthesis of carboxyphthalocyanine **TT1**.

The presence of *tert*-butyl groups not only minimizes the formation of molecular aggregates but also increases the solubility of **TT1** in organic solvents and, owing to their push-pull character, induces directionality in the excited state of the zinc phthalocyanine. The visible absorption spectrum of **TT1**/TiO₂ shows a maximum at 680 nm, which is in good agreement with that of the sample in solution (Figure 1) and implies a low degree of molecular aggregation onto the nanoparticle surface. Time-correlated single photon counting (TCSPC) has been employed to estimate the electron-injection yield of **TT1** on the mesoporous semiconductor. The transient luminescence studies confirmed efficient electron injection for the **TT1**-sensitized TiO₂ films. As illustrated in Figure 2, the excited-state lifetime of **TT1** adsorbed onto mesoporous metal oxide films is extremely short ($\tau_1 = 1.1$ ns (81.4%) and $\tau_2 = 2.8$ ns (18.6%)) relative to that of the solution sample ($\tau_1 = 4$ ns (40.5%) and $\tau_2 = 2.8$ ns (59.5%)). In fact, in our experimental setup with an instrument response time of 250 ps, it was difficult to resolve properly the kinetics for **TT1**/TiO₂. However, an injection yield of more than 80% was measured by comparing the signal intensity between **TT1**/Al₂O₃ and **TT1**/TiO₂ for a constant acquisition time.

[*] J.-J. Cid, Prof. T. Torres

Universidad Autónoma de Madrid (UAM)
Departamento de Química Orgánica
28049 Madrid (Spain)
Fax: (+34) 914-973-966
E-mail: tomas.torres@uam.es

J.-H. Yum, S.-R. Jang, Dr. M. K. Nazeeruddin, Prof. M. Grätzel
LPI

Institut des Sciences et Ingénierie Chimiques
Faculté des Sciences de Base
École Polytechnique Fédérale de Lausanne
1015 Lausanne (Switzerland)
Fax: (+41) 21-693-4111
E-mail: mdkhaja.nazeeruddin@epfl.ch
Dr. E. Martínez-Ferrero, Dr. E. Palomares
Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)
Avda. Paisos Catalans, 16
Tarragona 43007 (Spain)
Fax: (+34) 977-920-224

Prof. J. Ko
Department of New Material Chemistry
Korea University
Jochiwon, Chungnam 330-700 (Korea)
Fax: (+82) 41-867-5396

[**] This work has been supported by the Spanish MEC (CTQ-2005-08933-BQU, CONSOLIDER-INGENIO NANOMOL 2010 C-07-25200), and CONSOLIDER HOPE CSD 2007-0007, the Comunidad de Madrid (S-0505/PPQ/000225), the EU (STRP 516982, HETEROMOLMAT, and the ESF-MEC (MAT2006-28180-E, SOHYDS). E.M.F. and E.P. acknowledge the Spanish MEC for the Juan de la Cierva and the Ramon y Cajal fellowship, respectively.

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.

Communications

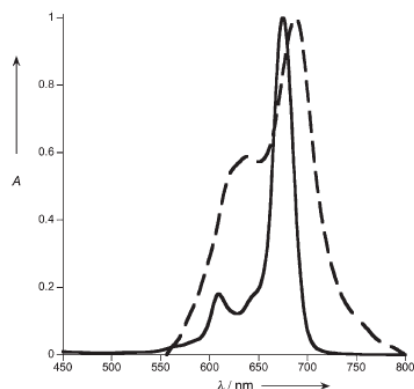


Figure 1. Visible absorption spectra of TT1 in ethanol (1×10^{-6} M, solid line) and adsorbed on a transparent 4- μm -thick mesoporous TiO_2 film (dashed line).

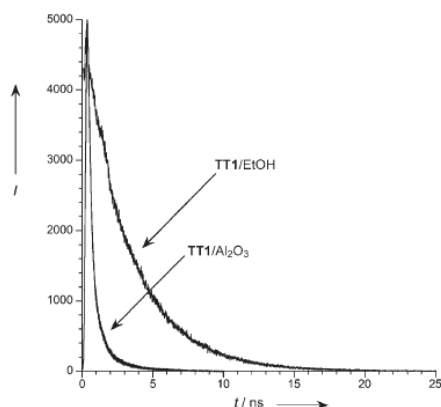


Figure 2. Time-correlated single photon counting measurements for TT1 in EtOH (1×10^{-6} M) with chenodeoxycholic acid (2×10^{-4} M) and on an Al_2O_3 film ($\lambda_{\text{ex}} = 635$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 695$ nm).

To investigate the electron-transfer recombination kinetics, we also carried out laser transient-absorption spectroscopy (see the Supporting Information) on the TT1/ TiO_2 samples. The measured recombination lifetime was $\tau_{\text{rec}} = 3.2$ ms, which is of the same order of magnitude as that of the standard ruthenium dye used for efficient DSSC devices (N719; see the Supporting Information).

We then turned to the efficiency of devices using TT1. For the cell fabrication, a 10- μm -thick layer of transparent mesoporous TiO_2 with 4- μm -thick layer of scattering mesoporous TiO_2 was prepared and treated with a 40 mM solution of titanium tetrachloride according to a previously reported procedure.^[3c] The films were heated at 500°C in air and

calcined for 30 min before use. TT1 solutions were prepared in ethanol at a concentration of 0.05 mM with 10 mM chenodeoxycholic acid (Cheno) (see the Supporting Information). The films were immersed into the dye solution for 4 h at room temperature, rinsed with ethanol to remove any unadsorbed dye, and then used as such for photovoltaic measurements in completely sealed devices. Figure 3 shows the IPCE and the I/V (current-voltage) curve for the TT1/ TiO_2 cell.

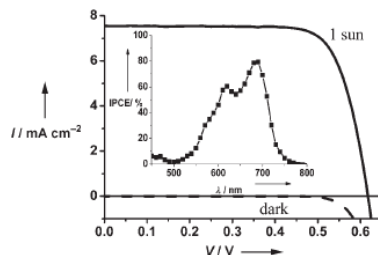


Figure 3. IPCE spectrum (inset) and I/V curve of a TT1/ TiO_2 DSSC with an active area of 0.2 cm^2 .

The TT1 DSSC shows an impressive efficiency under simulated solar irradiation (1 sun = 100 mW cm^{-2} 1.5 air mass global) of 3.52% with a short-circuit current J_{sc} of $7.60 \pm 0.20 \text{ mA cm}^{-2}$, an open-circuit voltage (V_{oc}) of $617 \pm 20 \text{ mV}$, and a fill factor (FF) of 0.75 ± 0.02 . As far as we know this is the highest efficiency ever reported for a zinc phthalocyanine TiO_2 DSSC. The IPCE at the maximum absorption of the Q band reaches 80%, and curve integration over the solar spectrum gives a short-circuit current J_{sc} of 7.4 mA cm^{-2} , which is in agreement with the measured device photocurrent.

As mentioned in the introduction, the use of phthalocyanines allows us to introduce a secondary dye that complements the absorption spectra by matching the optical window of the phthalocyanine between 400 and 550 nm. Figure 4 shows the IPCE spectrum of a cosensitized DSSC containing the previously reported organic dye JK2 (see the Supporting Information) and TT1. The cell comprises a double layer of 10- μm -thick mesoporous TiO_2 and 4- μm -thick scattering TiO_2 . The film was sensitized for 1 h and 3 h with solutions

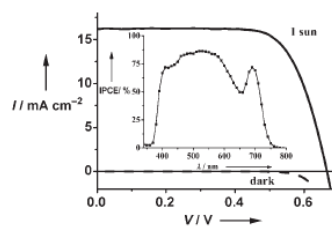


Figure 4. IPCE spectrum (inset) and I/V curve of a JK2/TT1/ TiO_2 DSSC with an active area of 0.2 cm^2 .

of **JK2** and **TT1**, respectively. The photoresponse of the “molecular cocktail” extends up to 700 nm with photon-to-electron conversion efficiencies of 72 % at 690 nm, which corresponds to the Q band of **TT1**. The overall device efficiency one day after the preparation of the device was 7.74 %, and values of I_{sc} of $16.20 \pm 0.20 \text{ mA cm}^{-2}$, V_{oc} of $666 \pm 30 \text{ mV}$, and FF of 0.72 ± 0.03 were obtained. Neither **JK2** nor **TT1** devices could reach such efficiencies as a single-dye solar cell. Under our experimental conditions, **JK2**/TiO₂ devices showed an efficiency of 7.08 %, which is in agreement with previously published results. We believe that such results represent a clear advance towards efficient cosensitized DSSCs based on systems with extended spectral response in the near IR region.

In conclusion, we have demonstrated the efficient electron injection of zinc phthalocyanine, which yields 80 % IPCE at 690 nm, and a record efficiency for near-IR DSSCs of 3.52 % under standard illumination conditions. Moreover, we have also illustrated the possibility of efficiently combining two dyes with complementary spectra to achieve higher efficiencies than could be achieved with each separate dye, by taking advantage of the optical properties of the zinc phthalocyanine. We hope that our findings will motivate other groups to explore the molecular cosensitization on molecular photovoltaics to achieve the desired “full-spectrum” solar cell.

Experimental Section

Chemicals were purchased from Aldrich Chemical Co. and used as received. UV/Vis spectra were recorded with a Hewlett-Packard 8453 instrument. The FTIR spectrum was recorded on a Bruker Vector 22 spectrophotometer. The MALDI-TOF mass spectrum was obtained from a BRUKER REFLEX III instrument equipped with a nitrogen laser operating at 337 nm. The NMR spectrum was recorded with a BRUKER AC-500 instrument. Elemental analysis was performed with a Perkin-Elmer 2400 CHN equipment. Column chromatography was carried out on reverse-phase silica gel (Merck, LiChroprep RP-18, 25–40 μm). Monitoring of the reaction was carried out by TLC on aluminum sheets precoated with reverse-phase silica gel (RP-18 F254S).

9(10),16(17),23(24)-Tri-*tert*-butyl-2-carboxy-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzoc[*ch,m,r*][1,6,11,16]tetraazacycloicosinato-(2⁻)-*N*²⁹,*N*³⁰,*N*³¹,*N*³² zinc (II) (mixture of regioisomers) (**TT1**): NaClO₂ (47 mg, 0.50 mmol) was added in a few portions to a vigorously stirred solution of 9(10),16(17),23(24)-tri-*tert*-butyl-2-formyl-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzoc[*ch,m,r*][1,6,11,16]tetraazacycloicosinato-(2⁻)-*N*²⁹,*N*³⁰,*N*³¹,*N*³² zinc (II) (mixture of regioisomers)⁷¹ (130 mg, 0.17 mmol) cooled to 0 °C in acetone (96 mL). Then, a solution of sulfamic acid (51 mg, 0.50 mmol) in Milli-Q-grade deionized water (12 mL) was added immediately in one portion. The reaction was allowed to proceed at room temperature for 4 h. After the starting compound disappeared, the solution was poured into aqueous HCl (0.1 M, 400 mL) and a blue-greenish solid precipitated. The solid was filtered over celite and washed with water and mixtures of water/MeOH (3:1 and 2:1, 100 mL each). The solid was dried under vacuum and extracted with THF. The solvent was evaporated and the crude product was triturated in hexane, filtered, and washed with a cold solution of water/MeOH (1:1, 50 mL) and finally with MeOH (25 mL). In this way, carboxyphthalocyanine **TT1** (103 mg, 0.13 mmol) was obtained as a dark-blue solid (yield 78 %). Further purification can be accomplished on a chromatographic column (reverse phase) employing water/THF (2:1) as the

carrier phase. M.p. > 250 °C; ¹H NMR (500 MHz, [D₆]DMSO, 25 °C, TMS): δ = 13.4 (brs, 1H; COOH), 9.9–8.0 (m, 12H; Pc-H), 1.8 ppm (m, 27H; C(CH₃)₃); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3484 (m; $\nu_{OH}(\text{COOH})$ free monomer), 2955–2865 (s; $\nu_{OH}(\text{COOH})$ associated dimer), 2953, 2828 $\nu_{as}(\text{C-H})$, 1697 (s; $\nu_{as}(\text{C=O})$), 1612 (s), 1484 (s), 1394 (s), 1364 (s), 1323 (s), 1281 (s), 1256 (s), 1192 (s), 1139 (s), 1081 (vs), 1046 (vs), 924 (m; $\nu_s(\text{OC-OH})$), 833 (m), 745 (s), 728 (w), 689 cm⁻¹ (w); UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 680 (160000), 668 (160000), 606 (32000), 350 nm (80000); MS (MALDI, dithranol): m/z (%): 788–796 (100) [*M*+H⁺]; elemental analysis calcd (%) for C₄₈H₄₀N₈O₂Zn (790.24): C 68.40, H 5.10, N 14.18; found C 68.31, H 5.19, N 14.40.

Dye-sensitized solar cells: Photoanodes were prepared using previously reported procedure.⁵¹ TiO₂ electrodes were immersed into the **TT1** solutions (50 μM in EtOH with 10 mM of chenodeoxycholic acid) and kept at room temperature for 4 h. For molecular cocktail cells, the TiO₂ electrodes were immersed into **JK2** solution (0.5 mM in THF with 1 mM chenodeoxycholic acid) and **TT1** solution for 1 and 3 h, sequentially. An electrolyte solution (0.6 M 1-butyl-3-methylimidazolium iodide, 0.04 M iodine, 0.025 M LiI, 0.05 M guanidinium thiocyanate, and 0.28 M *tert*-butylpyridine in a 15:85 (v/v) mixture of valeronitrile and acetonitrile) was used for the redox couple. The photovoltaic measurements of the DSSCs were carried out as described elsewhere.⁵¹

Received: July 11, 2007

Published online: October 2, 2007

Keywords: dyes/pigments · phthalocyanines · sensitizers · solar cells · zinc

- [1] a) S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, *Appl Phys. Lett.* **2001**, 78, 841.
- [2] a) M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382; b) K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, H. Arakawa, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 597; c) P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, R. Charvet, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 14336; d) M. K. Nazeeruddin, F. De Angelis, S. Fantacci, A. Selloni, G. Viscardi, P. Liska, S. Ito, T. Bessho, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 16835; e) D. P. Hagberg, T. Edvinsson, T. Marinado, G. Boschloo, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.* **2006**, 2245.
- [3] a) G. de la Torre, C. G. Claessens, T. Torres, *Chem. Commun.* **2007**, 2000; b) *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Vols. 1–4 (Eds.: C. C. Leznoff, A. B. P. Lever), VCH, Weinheim, **1989**, **1993**, **1996**; c) *The Porphyrin Handbook*, Vols. 15–20 (Eds.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, CA, **2003**.
- [4] a) A. Morandeira, I. Lopez-Duarte, M. V. Martínez-Díaz, B. O'Regan, C. Shuttle, N. A. Haji-Zainulabidin, T. Torres, E. Palomares, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9250; b) D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, V. Georgakilas, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 5811; c) A. Gouloumis, D. González-Rodríguez, P. Vázquez, T. Torres, S. Liu, L. Echegoyen, J. Ramey, G. L. Hug, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 12674; d) A. de la Escosura, M. V. Martínez-Díaz, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4112; e) D. González-Rodríguez, T. Torres, M. M. Olmstead, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, C. Atienza Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10680; f) M. S. Rodríguez-Morgade, T. Torres, C. Atienza Castellanos, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 15145; g) B. Ballesteros, G. de la Torre, C. Ehli, G. M. Aminur Rahman, F. Agulló-Rueda, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5061.

Communications

- [5] P. Y. Reddy, L. Giribabu, C. Lyness, H. J. Snaith, C. Vijaykumar, M. Chandrasekharan, M. Lakshmikantham, J.-H. Yum, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 377; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 373.
- [6] a) A. Ehret, L. Stuhli, M. T. Spitler, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9960; b) K. Sayama, S. Tsukagoshi, T. Mori, K. Hara, Y. Ohga, A. Shinpou, Y. Abe, S. Suga, H. Arakawa, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2003**, *80*, 47; c) V. P. S. Perera, P. K. D. D. P. Pitigala, M. K. I. Senevirathne, K. Tennakone, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 91; d) Y. Chen, Z. Zeng, C. Li, W. Wang, X. Wang, B. Zhang, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 773; e) J. N. Clifford, E. Palomares, Md. K. Nazeeruddin, R. Thampi, M. Grätzel, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5670.
- [7] A. Gouloumis, S.-G. Liu, A. Sastre, P. Vázquez, L. Echegoyen, T. Torres, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3600.
- [8] a) B. O. Lindgren, T. Nilsson, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 888; b) L. Colombo, C. Gennari, M. Santandrea, E. Narisano, M. Solastico, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 136.
- [9] **TT1** could be also obtained in lower yield (9%) from the corresponding vinylphthalocyanine^[7d] by ozonolysis.

3.4. Aplicación de carboxifthalocianinas en la construcción de geles orgánicos e imanes moleculares

Las ftalocianinas funcionalizadas con ácidos carboxílicos **56** y **59** están siendo estudiadas actualmente como organogeladores en colaboración con el Dr. Díaz y el Prof M. Zenkel de la Universidad de Wien, en tanto que los derivados **56**, **59** y **65** están siendo probados en combinación con Mn_{12} como imanes moleculares en el grupo del Prof. E. Coronado.

3.5. Resumen y Conclusiones

- Las ftalocianinas funcionalizadas con ácidos carboxílicos pueden tener múltiples aplicaciones en el campo de los “materiales multifuncionales” como células solares híbridas; en parte, debido a las propiedades ópticas y electrónicas no convencionales del anillo ftalocianínico y por otra, a las propiedades químicas del grupo carboxilo (transformación del grupo funcional, electrónicas aceptoras, o de anclaje en complejos,...). Con esta premisa, se ha sintetizado un conjunto de derivados asimétricos de carboxiftalocianina con diferente patrón de conexión entre el anillo ftalocianínico y el grupo funcional ácido carboxílico. Concretamente, la ftalocianina **56** directamente sustituida por el grupo carboxilo fue sintetizada tras múltiples intentos, por oxidación de la formilftalocianina **48** con hipoclorito sódico y ácido sulfámico; del mismo modo, la ftalocianina **46** se transformó, bajo las mismas condiciones, en el derivado de ácido **66**. Las carboxiftalocianinas **59** (con separador alquílico) y **65** (con separador fenilo) se sintetizaron mediante dos reacciones de oxidación consecutivas a partir de las hidroxiftalocianinas **57** y **63**, respectivamente. Primero por reacción con un peryodinano (IBX) se obtuvieron las formilftalocianinas intermedias **58** y **64**, ftalocianinas que se oxidaron a los ácidos carboxílicos derivados siguiendo la misma metodología que en el primero de los casos. Las hidroxiftalocianinas precursoras se obtuvieron a su vez, por condensación cruzada entre los correspondientes ftalonitrilos **9** y **62**, respectivamente- con *tert*-butilftalonitrilo.
- Las carboxiftalocianinas debido tanto a la funcionalización como a las propiedades no convencionales de las ftalocianinas, se han convertido en candidatas ideales para su uso como bloques moleculares de construcción de diferentes tipos de “materiales multifuncionales”. Además de su uso en células solares híbridas organo-inorgánicas como se ha comentado anteriormente, presentan también aplicación en la formación de geles orgánicos (organogeles) o imanes moleculares. Esta posibilidad abre el camino al uso de ftalociainas funcionalizadas por grupos ácido carboxílico hacia nuevos campos dentro de la Ciencia de Materiales.

Capítulo 3.

Parte Experimental

3.6. Parte Experimental

Los compuestos detallados a continuación se han dispuesto en el mismo orden en que se describen en la sección 3.2.

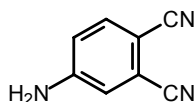
Los reactivos y disolventes usados, así como los medios empleados para la purificación y caracterización se realizaron como se describe en el Capítulo 1 (Parte Experimental). Adicionalmente, la purificación de los derivados de ácido carboxílico se efectuó por cromatografía en columna en fase reversa, empleando gel de sílice Lichroprep RP-18, (25-40 μm) de Merck. El seguimiento de las reacciones en los mismos casos se llevó a cabo en cromatofolios de aluminio recubiertos con gel de sílice de fase reversa (RP-18, F_{254-S}) también de Merck.

La preparación de los fotoánodos de TiO_2 recubiertos con carboxifthalocianinas se efectuó siguiendo la metodología descrita.³³ Los electrodos de TiO_2 se introdujeron durante 4 h. a temperatura ambiente en una disolución de concentración 50 μM , en EtOH, de la correspondiente carboxifthalocianina. Esta disolución contenía a su vez conteniendo *ácido chenoico* (ácido chenodeoxicólico) en concentración 10 mM. Para la preparación de las células solares de tipo "cóctel" el electrodo de TiO_2 se sumergió primero en una disolución de colorante JK-2 (0.5 mM) conteniendo *ácido chenoico* (1 mM) durante 1 h. y después, en otra disolución del colorante ftalocianínico (50 μM) durante 3 h. El par redox empleado estaba constituido por una disolución de yodo (0.04 M), yoduro de litio (0.025 M), yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (0.6 M), tiocianato de guanidinio (0.05 M) y *terc*-butilpiridina (0.28 M) en valeronitrilo/acetonitrilo (15:85, v/v). Las medidas fotovoltáicas de las células híbridas fabricadas se llevaron a cabo siguiendo el método descrito previamente.³³

3.3.1 Síntesis de ftalonitrilos precursores

3.3.1.1. Síntesis del ftalonitrilo **58**

4-Aminoftalonitrilo (**56**)^{34a}



A una mezcla de 225 mL de MeOH y 48 mL de HCl (37%) se añade 4-nitroftalonitrilo (10,0 g, 58 mmol) de 4-nitroftalonitrilo. La suspensión se lleva a ebullición (observándose la completa disolución del sólido) y entonces, se añade hierro en polvo (11,0 g, 196 mmol) en pequeñas cantidades durante 45 minutos. La reacción se deja progresar a la misma temperatura durante 45 minutos más. La disolución resultante de color marrón se deja enfriar a temperatura ambiente y se añade sobre 400 ml de agua fría. Se obtiene un precipitado de color violáceo que se filtra, se seca y se redissuelve en AcOEt. Se elimina el disolvente a presión reducida obteniéndose un sólido amarillo que se recristaliza en tolueno resultando 6.3 g (44 mmol) (76%) de **56** en forma de agujas de color amarillo.

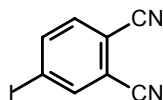
Pf: 171-173 °C (descrito^{34c} 172-174 °C).

¹H-RMN (200 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 7.65 (d, $J_o = 8.7$ Hz, 1H; H-6), 7.00 (d, $J_m = 2.5$ Hz, 1H; H-3), 6.85 (dd, $J_o = 8.7$, $J_m = 2.5$ Hz, 1H; H-5), 6.70 (s a, 2H; NH₂).

IR-TF (KBr), ν (cm⁻¹): 2230 $\nu_{st}(C\equiv N)$, 1515, 1380, 1555.

EM (EI), m/z : 143 [M]⁺ (100%).

4-Yodoftalonitrilo (**57**)^{34b}



A una suspensión de 4-aminoftalonitrilo (**56**) (4.3 g, 30.0 mmol) en 60 ml de ácido sulfúrico 2.5 M enfriada a -10 °C, se añade una disolución de NaNO₂ (2.4 g, 34.0 mmol) en 8 ml de agua, gota a gota y con agitación constante, mientras la temperatura de la mezcla asciende a 0 °C. Se mantiene la agitación de la mezcla durante 30 minutos a 0 °C y se filtra rápidamente a vacío. El filtrado se vierte sobre una disolución de KI (5.4 g, 32 mmol) en 30 ml de agua fría. Se deja que la mezcla marrón alcance la temperatura ambiente y se extrae con tolueno (3x 50 ml). El conjunto de las fases orgánicas se lava con agua (2x 25 ml), con una disolución saturada de Na₂S₂O₃ (2x25 ml) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x 25 ml), se seca sobre sulfato sódico, y tras filtrado del agente desecante se elimina el disolvente a presión reducida. El sólido obtenido se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) empleando CH₂Cl₂ como eluyente. Se obtienen 4.95 g (19 mmol) (65%) de **57** como un sólido blanco.

Pf: 142-142 °C (descrito^{34b} 142-143 °C).

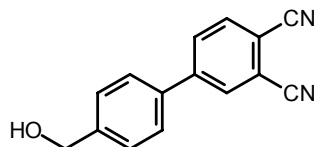
¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.17 (d, $J_m = 1.6$ Hz, 1H; H-3), 8.12 (dd, $J_o = 8.2$, $J_m = 1.6$ Hz, 1H; H-5), 7.49 (d, $J_o = 8.6$ Hz, 1H; H-6).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 142.6 (C-5), 142.1 (C-3), 133.9 (C-6), 116.7 (CN), 114.9 (C-2), 113.5 (C-1), 99.6 (C-4).

IR-TF (KBr), ν (cm⁻¹): 2241 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1585, 940, 852.

EM (EI), m/z : 254 [M]⁺ (84%), 127 [M-I]⁺ (100%)

4-(4-hidroximetil)fenilftalonitrilo (**58**)^{34c}



Una disolución de 4-yodoftalonitrilo (**57**) (1.00 g, 3.94 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (456 mg, 0.394 mmol) en 38 mL de THF anhidro se agita vigorosamente durante 2 h. a temperatura ambiente. A esta disolución se añade K₂CO₃ (600 mg, 4.34 mmol), ácido 4-(hidroximetil)fenilborónico (658 mg, 4.34 mmol) y 10 mL de agua desionizada y la mezcla resultante se calienta a reflujo durante 22 h. La suspensión se enfría, los disolventes se evaporan a presión reducida y el residuo se suspende en agua y se extrae con AcOEt (3x50 mL). La fase orgánica se separa y se lava con una disolución 0.1 M de HCl (2x50 mL), se neutraliza con otra saturada de NaHCO₃ (2x50 mL) y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x50 mL). El extracto orgánico se seca con Na₂SO₄, el desecante se filtra y el disolvente se evapora a presión reducida. El compuesto deseado fue aislado en una columna cromatográfica (SiO₂) empleando CHCl₃ como eluyente. De esta manera resultaron 831 mg (3.55 mmol) (90%) de **58** como un sólido blanco.

Pf: 123-125 °C.

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.00 (d, $J_{m,3-5} = 1.8$ Hz, 1H; H-3), 7.93 (dd, $J_{o,5-6} = 8.2$ Hz, $J_{m,3-5} = 1.8$ Hz, 1H; H-5), 7.87 (d, $J_{o,5-6} = 8.2$ Hz, 1H; H-6), 7.59 (dd, $J_{o,2'-3'} = 6.5$ Hz, $J_{m,2'-6'} = 1.8$ Hz, 2H; H-2', H-6'), 7.53 (dd a, $J_{o,2'-3'} = 6.5$ Hz, $J_{m,3'-5'} = 1.4$ Hz, 2H; H-3', H-6'), 4.80 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H; ArCH₂OH), 1.83 (t a, $J = 5.5$ Hz, 1H; ArCH₂OH).

¹³C-RMN (75 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 147.7 (C-4), 147.5 (C-4'), 137.2 (C-1'), 135.4 (C-6), 133.0 (C-5), 132.7 (C-3), 128.8 (C-2', C-6'), 128.4 (C-3', C-5'), 117.4 (C-2), 116.8 (CN), 116.7 (CN), 114.7 (C-1), 64.6 (ArAr'CH₂OH).

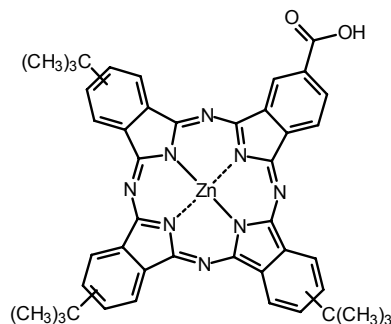
IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 3354 $\nu_{\text{st}}(\text{O-H})$, 2231 $\nu_{\text{st}}(\text{C}\equiv\text{N})$, 1567, 1382, 1163, 1099, 852, 747.

EM (EI), m/z : 235 [M+H]⁺ (2%), 234 [M]⁺ (11%), 233 [M-H]⁺ (5%), 218 M₁ [M-OH]⁺ (100%), 205 M₂ [M-H-CO]⁺ (18%), 190 M₃ [M₂-HCN]⁺ (25%), 126 M₄ [C₈H₃N₂]⁺ (2%), 107 M₅ [C₇H₇O]⁺ (5%).

3.3.2. Síntesis de una ftalocianina sustituida por un grupo carboxilo

3.3.2.1 Síntesis de carboxiftalocianina **56**

Ácido 9,16,23-tri-*terc*-butil-2-carboxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c*, *h*, *m*, *r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**59**)^{27c,d}



Sobre una disolución de aldehído **48** (130 mg, 0.17 mmol) en 96 mL de acetona a 0 °C, se adiciona NaClO₂ (47 mg 0.50 mmol) en pequeñas porciones. Inmediatamente después, se adiciona una disolución de ácido sulfámico (51 mg, 0.50 mmol) en 12 ml de agua desionizada, de una sola vez. Se retira el baño de hielo, y se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 4 h. Cuando la oxidación se ha completado, la disolución se vierte sobre 400 mL de una disolución de HCl 0.1 M, apareciendo un precipitado azul oscuro. El sólido se filtra a través de un lecho de celite® y se lava con agua (100 mL) y mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL). El sólido se deja secar y se recupera redisolviéndolo en THF. Se evapora el THF a presión reducida y el sólido azul-verdoso resultante se tritura con hexano, se filtra y se lava con MeOH/agua (4:1) (50 mL) y MeOH frío (25 mL). El producto puede ser adicionalmente purificado por cromatografía en columna (fase reversa, agua/THF (5:3)). Tras secado a vacío se obtienen 103 mg (0.13 mmol) (78%) de **59** como un sólido azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 13.40 (s a, 1H; COOH), 9.9-9.5 (m, 1H; PcH), 9.4-8.9 (m, 7H; PcH), 8.8-8.6 (m, 1H; PcH), 8.4-8.1 (m, 3H; PcH), 1.8 (m, 27H; C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 3442 ν_{st}(COO-H) (monómero libre), 2955-2865 ν_{st}(COO-H) (dímero asociado), 1695 ν_{st}(C=O), 1612, 1484, 1394, 1364, 1323, 1281, 1256, 1192, 1139, 1081, 1046, 922, 833, 745, 728, 689.

UV-Vis (CHCl₃), λ_{max} (nm) (log ε): 680 (5.2), 668 (5.2), 606 (4.5), 350 (4.9).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 796-788 [(M+H)⁺].

Análisis elemental: C₄₅H₄₀N₈O₂Zn (790.24).

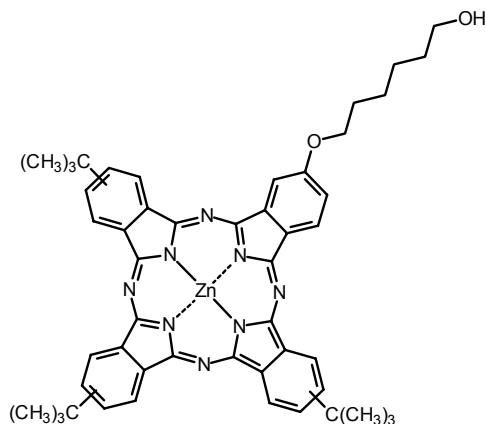
Calculado: C 68.40, H 5.10, N 14.18%.

Obtenido: C 68.31, 5.19, N 14.40%.

3.3.4. Síntesis de la Ftalocianina Sustituida por un Grupo Carboxialquiloxilo

3.3.4.1. Síntesis de Ftalocianinas Precursoras

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(6-hidroxi)hexiloxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**60**)



Se calienta a reflujo una mezcla de 4-(6-hidroxi)hexanoxiftalonitrilo (**9**) (300 mg, 1.23 mmol), 4-*tert*-butiltalonitrilo (679 mg, 3.69 mmol) y Zn(AcO)₂ (270 mg, 1.47 mmol) en 7 mL DMAE bajo atmósfera de argón durante 20 h. La disolución azul se enfría y se vierte sobre 400 mL de agua, precipitando un sólido azul oscuro. El precipitado se filtra a través de un lecho de celite®, se lava con abundante agua y mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL de cada una). El sólido se recupera redisolviéndolo en THF y se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) usando hexano/dioxano (2:1) como eluyente. De esta manera se obtienen 365 mg (0.54 mmol) (44%) de **60** como un sólido brillante azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 9.4-9.0 (m, 8H; PcH), 8.8-8.6 (m, 1H; PcH), 8.3-8.2 (m, 3H; PcH), 4.52 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H; PcOCH₂), 4.38 (t, *J* = 6.1 Hz, 2H; CH₂OH), 2.0-1.1 (m, 35H; (CH₂)₄; C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 673 (5.2), 608 (4.5), 349 (4.8).

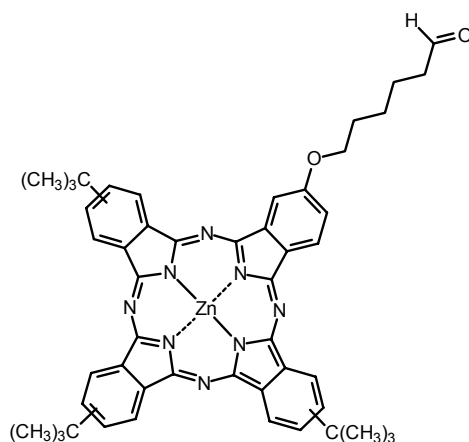
EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 867-860 [(M+H)⁺].

Análisis elemental: C₅₀H₅₂N₈O₂Zn (863.4).

Calculado: C 69.64, H 6.08, N 12.99%.

Obtenido: C 69.60, H 6.17, N 13.02%.

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(5-formil)pentiloxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² (mezcla de regioisómeros) de Cinc(II) (61)



Sobre una disolución vigorosamente agitada de peryodinano 1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido (IBX) (78 mg, 0.293 mmol) en 29 mL de DMSO a temperatura ambiente, se añade de una vez **60** (126 mg, 0.146 mmol) y se deja proseguir la reacción a temperatura ambiente durante 4 h. Desaparecido el alcohol de partida, se vierte la mezcla sobre 200 mL de una disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (3x50 mL). Los extractos orgánicos se juntan, se lavan con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x60 mL), y con una disolución saturada de NaCl (2x 60 mL). La fase orgánica se separa, se seca con Na₂SO₄ y se elimina el agente desecante por filtración. Se evapora el disolvente a presión reducida, obteniéndose un sólido azul intenso que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO₂) usando hexano/dioxano (3:1) como eluyente. Se obtienen así 101 mg (0.118 mmol) (81%) de **61** como un sólido azul oscuro.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.75 (d a, 1H; CHO), 9.0-7.7 (m, 11H; PcH), 7.2-6.9 (m, 1H; PcH), 3.87 (s a, 2H; PcOCH₂), 2.57 (m 2H; CH₂CHO), 2.2-1.0 (m, 33H; (CH₂)₃; C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2955, 2904, 2865, 1718 ν_{st}(C=O), 1611, 1490, 1468, 1392, 1364, 1332, 1282, 1256, 1240, 12229, 1202, 1187, 1145, 1130, 1090, 1048, 1027, 922, 830, 762, 748, 692, 527.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 673 (5.3), 608 (4.5), 348 (4.8).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 865-858 [(M+H)⁺].

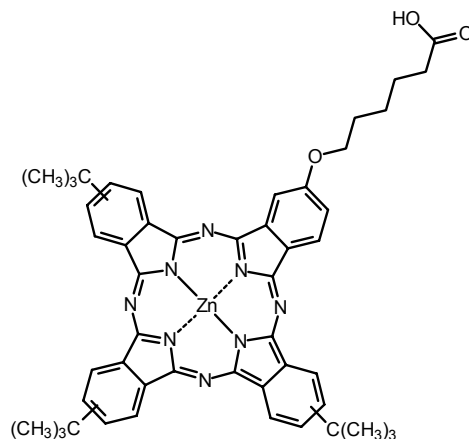
Análisis elemental: C₅₀H₅₀N₈O₂Zn (860.37).

Calculado: C 69.80, H 5.86, N 13.02%.

Obtenido: C 69.89, H 5.71, N 13.37%.

3.3.4.2. Síntesis de Carboxiftalocianina **62**

Ácido 9,16,23-tri-*terc*-butil-2-(5-carboxi)pentiloxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2')-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**62**)



Sobre una disolución de aldehído **61** (90 mg, 0.08 mmol) en 55 mL de acetona a 0 °C, se adiciona NaClO₂ (29 mg, 0.24 mmol) en pequeñas porciones y después una disolución de ácido sulfámico (32 mg, 0.24 mmol) en 6.5 ml de agua desionizada, de una sola vez. Se deja que la reacción alcance la t.a., y se mantiene la agitación durante 5 h. Cuando la oxidación se ha completado, la disolución se vierte sobre 400 mL de una disolución de HCl 0.1 M, apareciendo un precipitado azul oscuro. El sólido se filtra a través de un lecho de celite® y se lava con agua (100 mL) y mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL). El sólido se deja secar y se recupera redisolviéndolo en THF. Se evapora el THF a presión reducida y el sólido azul-verdoso resultante se tritura con hexano, se filtra y se lava con MeOH/agua (4:1) (50 mL) y MeOH frío (25 mL). El producto puede ser adicionalmente purificado por cromatografía en columna (fase reversa, agua/THF (3:2)). Tras secado a vacío se obtienen 43 mg (0.04 mmol) (47%) de **62** como un sólido azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 11.90 (s a, 1H; COOH), 9.4-9.1 (m, 7H; PcH), 8.8-8.7 (m, 1H; PcH), 8.3-8.2 (m, 3H; PcH), 7.8-7.6 (m, 1H; PcH), 4.52 (s a, 2H; PCOCH₂), 2.32 (m, 2H; CH₂COOH) 2.2-1.1 (m, 33H; (CH₂)₃; C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): [3448, 3438, 3301, 3279, 3205, 3070 $\nu_{st}(\text{COO-H})$], 2956, 2867, 1765, 1715 $\nu_{st}(\text{C=O})$, 1665, 1647, 1609, 1563, 1520, 1489, 1467, 1444, 1434, 1394, 1364, 1325, 1283, 1256, 1243, 1231, 1201, 1155, 1129, 1081, 1047, 966, 923 $\delta_{oop}(\text{OC-OH})$, 897, 860, 832, 761, 748, 717, 690, 674, 526.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ϵ): 672 (5.2), 608 (4.4), 348 (4.9).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 881-874 [(M+H)⁺].

Análisis elemental: C₅₀H₅₀N₈O₃Zn (876.37).

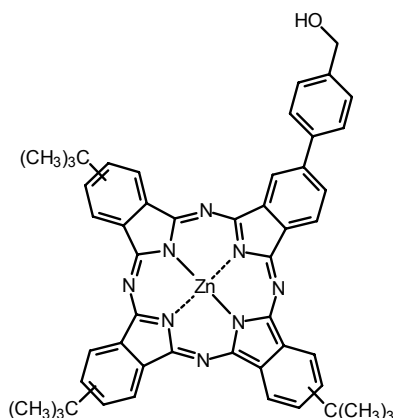
Calculado: C 68.53, H 5.75, N 12.79%.

Obtenido: C 68.52, 5.81, N 12.83%.

3.3.3. Síntesis de la Ftalocianina Sustituida por un Grupo Carboxifenilo

3.3.3.1 Síntesis de Ftalocianinas Precursoras

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-hidroximetil)fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**63**)



Una disolución de 4-[4-(hidroximetil)fenil]ftalonitrilo (**58**) (260 mg, 1.11 mmol), 4-*tert*-butilftalonitrilo (817 mg, 4.44 mmol) y Zn(AcO)₂ (264 mg, 1.44 mmol) en 5 mL de DMAE se refluxe durante 20 h. en atmósfera de argón. Tras enfriarse, se vierte la disolución sobre 400 mL de agua, precipitando un sólido azul. El precipitado se filtra a través de un lecho de celite®, se lava con abundante agua (100 mL) y mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL de cada una) y finalmente con MeOH (50 mL). El sólido se recupera redisolviéndolo en THF y tras evaporación del disolvente a presión reducida, se purifica por cromatografía en columna (SiO₂) usando hexano/dioxano (2:1) como eluyente. De esta manera se obtienen 263 mg (0.31 mmol) (28%) de **63** como un sólido brillante azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 9.4-8.9 (m, 8H; Pc-H), 8.4-8.1 (m, 6H; PcH, ArH: H-2', H-6'), 7.8-7.7 (m, 2H, ArH: H-3', H-5'), 5.42 (m, 1H; ArCH₂OH), 4.78 (m, 2H; ArCH₂OH), 1.9-1.8 (m, 27H; C(CH₃)₃).

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 676 (5.0), 610 (4.3), 350 (4.6).

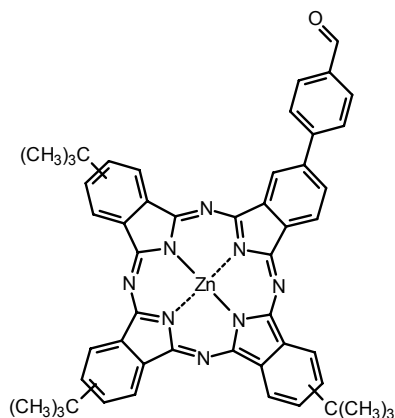
EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 857-850 [(M)⁺].

Análisis elemental: C₅₁H₄₆N₈OZn (852.35).

Calculado: C 71.87, H 5.44, N 13.15%.

Obtenido: C 71.76, H 5.59, N 13.10%.

9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-formil)fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2⁻)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (64)



Se agita vigorosamente el peryodinano 1-hidroxi-1,2-benziodoxol-3(1*H*)-ona-1-óxido (IBX) (58 mg, 0.21 mmol) en 26 mL de DMSO a temperatura ambiente hasta la obtención de una disolución totalmente incolora. Entonces, se adiciona de una vez, el alcohol **63** (110 mg, 0.13 mmol) y se deja proceder la reacción a temperatura ambiente durante 5 h. Completada la oxidación, se adiciona la mezcla sobre 200 mL de una disolución saturada de NaCl y se extrae con Et₂O (3x50 mL). La extractos orgánicos se reúnen, se lavan con una disolución saturada de NaHCO₃ (2x60 mL), y finalmente con una disolución saturada de NaCl (2x60 mL). La fase orgánica se separa y se seca con Na₂SO₄. Se elimina el agente desecante por filtración y el disolvente se avapora a presión reducida, obteniendo un sólido azul intenso que se purifica en una pequeña columna cromatográfica (SiO₂) usando hexano/dioxano (2:1) como eluyente. De esta manera se aíslan 83 mg (0.10 mmol) (75%) de **64** como un sólido azul oscuro.

Pf: > 300 °C.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 10.24 (m, 1H; CHO), 9.4-8.6 (m, 8H; Pch), 8.5-8.0 (m, 8H, Pch), 2.0-1.7 (m, 27H; C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 2961, 2907, 2866, 1705, ν_{st}(C=O), 1597, 1485, 1404, 1337, 1242, 1163, 1095, 1055, 947, 831, 758, 696, 530.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 675 (5.0), 610 (4.3), 352 (4.6).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 855-848 [(M)⁺].

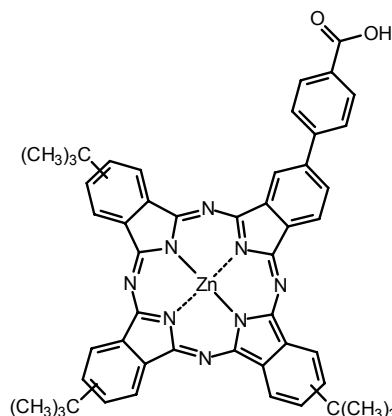
Análisis elemental: C₅₁H₄₄N₈OZn (860.37).

Calculado: C 72.04, H 5.22, N 13.18%.

Obtenido: C 69.97, H 5.33, N 13.17%.

3.3.3.2. Síntesis de Carboxiftalocianina 65

Ácido 9,16,23-Tri-*tert*-butil-2-(4-carboxi)fenil-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[*c, h, m, r*][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2)-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**65**).



A una disolución de aldehído **64** (60 mg, 0.071 mmol) en 96 mL de acetona, se adiciona a 0 °C NaClO₂ (20 mg, 0.212 mmol) en pequeñas porciones. Inmediatamente después, se adiciona una disolución ácido sulfámico (22 mg, 0.212 mmol) en 5 ml de agua desionizada de una sola vez. Se retira el baño de hielo, y se mantiene la agitación a temperatura ambiente durante 5 h. Cuando la oxidación se ha completado, la disolución se vierte sobre 400 mL de una disolución de HCl 0.1 M, apareciendo un precipitado azul oscuro. El sólido se filtra a través de un lecho de celite® y se lava con agua (100 mL) y mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL). El sólido se deja secar y se recupera redisolviéndolo en THF. Se evapora el THF a presión reducida y el sólido azul-verdoso resultante se tritura con hexano, se filtra y se lava con MeOH/agua (4:1) (50 mL) y MeOH frío (25 mL). El producto puede ser adicionalmente purificado por cromatografía en columna (fase reversa, agua/THF (5:4)). Tras secado a vacío se obtienen 34 mg (0.039 mmol) (55%) de **65** como un sólido azul intenso.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 13.05 (s a, 1H; COOH), 9.6-9.1 (m, 8H; PcH), 8.5-7.7 (m, 8H; PcH, ArH), 1.8-1.7 (m, 27H; C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 3421, ν_{st} (COO-H), 2962, 2865, 1726 ν_{st}(C=O), 1618, 1495, 1400, 1333, 1265, 1198, 1157, 1103, 1049, 922 δ_{oop} (OC-OH), 839, 766, 690, 527.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 676 (4.9), 609 (4.2), 351 (4.5).

EM (MALDI, ditranol), *m/z*: 872-864 [(M+H)⁺].

Análisis elemental: C₅₁H₄₄N₈O₂Zn (866.34).

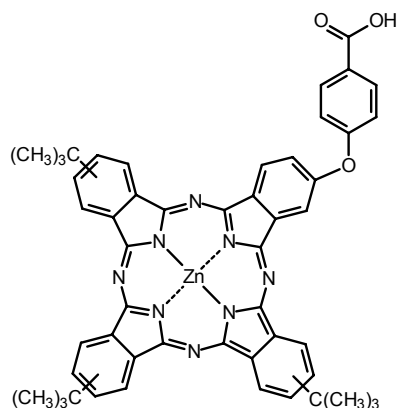
Calculado: C 70.71, H 5.12, N 12.93%.

Obtenido: C 68.52, 5.81, N 12.83%.

3.3.5. Síntesis de la Ftalocianina Sustituida por un Grupo Carboxifeniloxilo

3.3.5.1 Síntesis de Carboxitalocianina 66

Ácido 9,16,23-Tri-*terc*-butil-2-(4-carboxi)fenoxi-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2')-N²⁹, N³⁰, N³¹, N³² de Cinc(II) (mezcla de regioisómeros) (**66**)



A una disolución de aldehído **46** (40 mg, 0.046 mmol) en 26 mL de acetona enfriada a 0 °C, se adiciona NaClO₂ (11 mg, 0.116 mmol) en pequeñas porciones e inmediatamente después una disolución de ácido sulfámico (12 mg, 0.116 mmol) en 3 mL de agua desionizada de una sola vez. Se retira entonces el baño de hielo, y se mantiene en agitación a t.a. durante 5 h. Cuando la oxidación ha finalizado, la disolución se vierte sobre 400 mL de una disolución de HCl 0.1 M, precipitando un sólido azul oscuro. El sólido se filtra a través de un lecho de celite® y se lava con agua (100 mL) y mezclas agua/MeOH (2:1) y (1:1) (100 mL). El sólido se deja secar y se recupera redisolviéndolo en THF. Se evapora el disolvente a presión reducida y el sólido azul-verdoso resultante se tritura con hexano, se filtra y se lava con MeOH/agua (4:1) (50 mL) y MeOH frío (25 mL). El producto puede ser adicionalmente purificado por cromatografía en columna (fase reversa, agua/THF (5:4)). Tras secado a vacío se obtienen 19 mg (0.021 mmol) (47%) de **66** como un sólido azul brillante.

Pf: > 250 °C.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-*d*₆), δ (ppm): 12.85 (s a, 1H; CHO), 9.7-7.0 (m, 16H; PcH, ArH), 1.9-1.5 (s, 27H; C(CH₃)₃).

IR-TF (KBr) ν (cm⁻¹): 3418 ν_{st} (COO-H), 2959, 2878, 1711 ν_{st}(C=O), 1603, 1475, 1394, 1327, 132, 1165, 1084, 930 δ_{oop} (OC-OH), 837, 748, 698, 528, 446.

UV-Vis (THF), λ_{max} (nm) (log ε): 672 (5.3), 607 (4.6), 349 (4.9).

EM (MALDI, ditranol), m/z : 887-880 $[M]^+$. (100%).

EM (MALDI-TOF masa exacta, ditranol) m/z : $(C_{91}H_{104}N_8O_5Zn)$:

Calculada: 880.28168.

Obtenida: 880.28224.

Análisis elemental: $C_{51}H_{44}N_8O_3Zn$ (868.35).

Calculado: C 69.42, H 5.03, N 12.70%.

Obtenido: C 65.45, 5.00, N 12.78%.